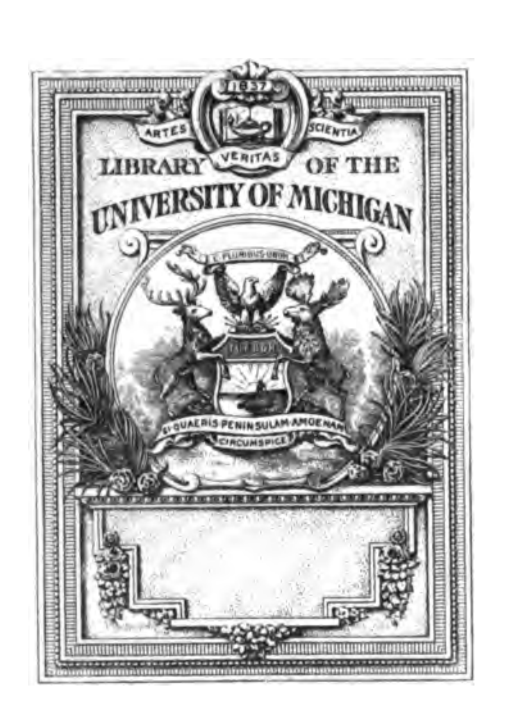



1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



Leopold GMELIN-KRAUT's

HANDBUCH DER CHEMIE.

ANORGANISCHE CHEMIE.

SECHSTE UMGEARBEITETE AUFLAGE.

HERAUSGEGEBEN

VON

Dr. KARL KRAUT,

PROFESSOR DER CHEMIE AN DER POLYTECHN. SCHULE ZU HANNOVER.

ERSTER BAND. ERSTE ABTHEILUNG.

MIT ABBILDUNGEN IN HOLZSCHNITT UND EINER TAFEL IN FARBENDRUCK.

HEIDELBERG.

CARL WINTER'S UNIVERSITÄTSBUCHHANDLUNG.

1877.



HANDBUCH

DER

ANORGANISCHEN CHEMIE

VON

LEOPOLD GMELIN.

SECHSTE UMGEARBEITETE AUFLAGE.

HERAUSGEGEBEN

VON

Dr. KARL KRAUT,

PROFESSOR DER CHEMIE AN DER POLYTECHNISCHEN SCHULE ZU HANNOVER.

ERSTER BAND. ERSTE ABTHEILUNG.

ALLGEMEINE UND PHYSIKALISCHE CHEMIE.

BEARBEITET VON

Dr. ALEXANDER NAUMANN,

PROFESSOR DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT GIESSEN.

MIT ABBILDUNGEN IN HOLZSCHNITT UND EINER TAFEL IN FARBENDRUCK.

HEIDELBERG.

CARL WINTER'S UNIVERSITÄTSBUCHHANDLUNG.

1877.

Inhalt.

I. Allgemeine chemische Entwicklungen.

II. Gase.

III. Feste Körper.

IV. Flüssigkeiten.

V. Thermochemische Erscheinungen.

VI. Elektrochemische Erscheinungen.

VII. Magnetisch-chemische Erscheinungen. 752

VIII. Optisch-chemische Erscheinungen.

Elemente, Atom und Molekül.

Die Naturwissenschaft legt den durch die Sinne gemachten Wahrnehmungen die als an sich unveränderlich vorausgesetzte *Materie* zu Grunde und sieht die Ursache der Naturerscheinungen in den verschiedenartigen Bewegungen der Materie. Ueber das eigentliche Wesen der Materie hat sich die Naturwissenschaft zu eingehenderen Vorstellungen nicht entschieden, als zu welchen die Erfahrung gedrängt hat. Vorläufig hält sich dieselbe und insbesondere die Chemie, welcher die Erforschung der Zusammensetzung der Körper zufällt, an die thatsächliche Erkenntniß, daß alle Körper ohne Ausnahme aus einem oder mehreren von 64 nicht in einander überführbaren Stoffen bestehen, d. h. solche bei geeigneter Behandlung liefern und daß diese Stoffe ihrerseits bis jetzt sich einer weiteren Zerlegung in ungleichartige und somit einfachere Bestandtheile als nicht fähig erwiesen haben. Man nennt diese erfahrungsmäßig einfachsten Stoffe *Elemente* oder *Grundstoffe*. Derselbe Körper enthält stets dieselben Elemente in demselben Mengenverhältniß. Die Körper besitzen demnach eine constante Zusammensetzung aus unwandelbaren Elementen. Dagegen hat die Erfahrung gezeigt, daß Körper, welche nach demselben Mengenverhältniß derselben elementaren Bestandtheile zusammengesetzt sind, ein ganz verschiedenes Verhalten zeigen können und dann als wesentlich verschiedene Körper zu betrachten sind. Es ist hierdurch die Annahme ausgeschlossen, daß bei den zusammengesetzten Körpern die elementaren Bestandtheile den Raum gleichmäßig erfüllend sich gegenseitig durchdringen; indem auf diese Weise aus gegebenen Mengen gegebener Elemente stets nur *ein* ganz bestimmter Körper sich bilden könnte. Es bleibt demnach nur die Annahme *einer Aneinanderlagerung der Bestandtheile*, welche durch verschiedene Gruppirung der letzteren das Bestehen verschiedener, die gleichen Mengen derselben Elemente enthaltender Körper zu erklären vermag. Da nun ein zusammengesetzter Körper auch in seinen kleinsten mechanisch herstellbaren Theilchen immer noch vollkommene Gleichartigkeit zeigt, so folgt daraus, daß die sich an einander lagernden elementaren Theilchen außerordentlich klein sind. Eine entsprechende Betrachtung führt auch für die Elemente selbst zu gleichen Schlußfolgerungen. Man kennt viele derselben in verschiedenen in einander überführbaren Zuständen. Diese Thatsache findet ihre unumgängliche Erklärung darin, daß die ohnehin in

den chemischen Verbindungen nach der vorstehenden Erörterung anzunehmenden sehr kleinen Theilchen des nämlichen Elements in den verschiedenen Zuständen desselben in verschiedener Weise gruppirt sind.

Gegen eine continuirliche Raumerfüllung der Materie und für die Zusammensetzung der Körper aus getrennten Theilchen sprechen auch ferner: die *verschiedene Dichte* und *Härte,* die *Elasticität*, die *verschiedenen Aggregatzustände*, die *Ausdehnung durch Wärme*, die *Krystallform*, die *[illegible]paltbarkeit der Krystalle*, die *Farbenzerstreuung.* Doch sollen diese ferneren Stützpuncte für die unsere heutige Naturwissenschaft beherrschende Annahme einer discont[illegible]nuirlichen Raumerfüllung der Materie hier nicht näher erörtert werden, da die ange[illegible]deuteten und weiterhin darzulegenden vorwiegend chemischen Gesichtspuncte die gegen[illegible]wärtigen Vorstellungen über die Zusammensetzungsart der Körper ausreichend begründe[illegible]

Die gesonderte Raumerfüllung der Bestandtheile [illegible] zusammengesetzter Körper oder chemischer Verbindungen führt aber notl[illegible]wendig auch zur *Annahme von Atomen.* Betrachten wir irgend einen zus[illegible]ammengesetzten Körper, z. B. Zinnober. Derselbe enthält auf je 32 Gewichtst[illegible]eile Schwefel stets 200 Gewichtstheile Quecksilber. Man betrachtet den Z[illegible]nnober als eine chemische Verbindung und nicht als ein mechanisches Geme[illegible]nge von Schwefel und Quecksilber, weil er neben dieser dem Wechsel nicht [illegible]nterworfenen Zusammensetzung z. B. auch unter dem Mikroskop als eine g[illegible]anz gleichartige Masse erscheint, die zudem in ihren Eigenschaften sowohl v[illegible]n Schwefel, als von Quecksilber durchaus verschieden ist. Durch Zerreibe[illegible]n läßt sich der Zinnober in sehr kleine Theilchen bringen. Ein jedes derselben besteht noch aus Schwefel und Quecksilber, und zwar sind letztere nach vorhinigen Ausführungen räumlich gesondert. Denken wir uns nun die mechanische Theilung immer weiter fortgesetzt, so muß schließlich eine Grenze eintreten, bei deren Ueberschreiten die Theilungsproducte nicht mehr wie vorher Zinnober, sondern etwas mit letzterem Ungleichartiges, etwa Schwefel und Quecksilber sein werden. Es wäre dann zwischen den ein Zinnobertheilchen zusammensetzenden Bestandtheilen Schwefel und Quecksilber durchgeschnitten worden. Wir sind also durch fortgesetzt gedachte Theilung des Zinnobers zu einer Menge gelangt, welche eine weitere Theilung nicht zuläßt, ohne daß die Theilungsproducte mit dem der Theilung Unterworfenen, dem Zinnober, und unter sich ungleichartig werden. Diese Menge nennen wir ein *Atom* Zinnober. Es versteht sich von selbst, daß dieses sogenannte Atom Zinnober noch einer chemischen Theilung in Schwefel und Quecksilber fähig ist. — Eine gleiche Betrachtung läßt für alle zusammengesetzten Körper die Annahme von Atomen als unabweisbar erscheinen, von kleinsten Mengen, welche einer weitern Theilung nicht fähig sind, ohne daß die Theilungsproducte unter sich und mit dem der Theilung Unterworfenen ungleichartig ausfallen. Die Atome bezeichnen mithin zunächst die kleinsten Mengen von Substanz, welche für sich bestehen oder selbstständig Raum erfüllen.

Was die unzerlegten Körper, die Elemente, anlangt, so stimmt der Begriff eines Atoms derselben mit dem Begriff eines Atoms der nachweisbar zusammengesetzten Körper überein, wenn man die Elemente für gleichfalls zusammengesetzt ausgiebt, wozu Manches berechtigt. Behauptet man dagegen die Einfachheit der Elemente, so ist als Atom die geringste ungetheilt bestehende Menge zu betrachten. Man wird also das elementare Atom er-

mitteln, indem man die geringsten Mengen der Elemente aufsucht, welche in einem Atom chemischer Verbindungen enthalten sind. So betrachtet man z. B. die ein Atom Zinnober zusammensetzenden Mengen einerseits von Quecksilber, andererseits von Schwefel als die Atome des Quecksilbers und Schwefels, als die geringsten Mengen von Quecksilber und Schwefel, welche als raumerfüllend in Betracht kommen.

Es hat sich durch die eingehenderen Erkenntnisse der Wissenschaft als nothwendig ergeben, zwei s. g. Atome, zwei kleinste Mengen eines Körpers zu unterscheiden. *Man bezeichnet als* **Molekül** *die kleinste Menge eines Körpers, welche in freiem Zustand für sich bestehen und sonach auch bei chemischen Umsetzungen zur Wirkung kommen kann, und als* **Atom** *die kleinste Menge eines Körpers, welche in einem Molekül seiner Verbindungen vorkommt.* Wie sich später ergeben wird, sind beide Mengen häufig identisch, wenn es auch üblich geworden ist, in solchen Fällen aus gewissen Rücksichten theils dem Namen ›Molekül‹, theils dem Namen ›Atom‹ den Vorzug zu geben.

Bis jetzt vermag man nicht die absolute Größe der Moleküle und Atome zu erkennen, sondern man kann nur das Verhältniß der Gewichte der Moleküle und der Atome verschiedener Körper bestimmen. Wenn man daher z. B. sagt, das Atomgewicht des Quecksilbers sei 200, dasjenige des Schwefels 32, so soll dies nur heißen, das Atom des Quecksilbers sei $6^1/_4$ Mal so schwer als das Atom des Schwefels.

Gemäß der Begriffsbestimmung von Molekül könnte man zur Feststellung der Molekulargewichte verschiedener Körper die relativen Mengen derselben vergleichen, welche bei chemischen Umsetzungen zur Wirkung kommen. Es würde sich dann das Atomgewicht der Elemente als die kleinste Menge ergeben, welche in einem so ermittelten Molekül eines zusammengesetzten Körpers enthalten ist. Diese Bestimmung der Molekulargewichte bietet jedoch große Unsicherheit, indem bei verschiedenen Umsetzungen desselben Körpers häufig verschiedene, wenn auch in einfachen Verhältnissen stehende Mengen zur Wirkung kommen, und man also im Zweifel bleiben kann, ob die kleinsten Mengen, durch welche sich gewisse Umsetzungen ausdrücken ließen, auch wirklich noch existenzfähig, oder ob nicht vielmehr die sich umsetzenden Mengen überhaupt zu vervielfachen sind.

Die vorzüglichste Grundlage für Feststellung der Molekulargewichte und folglich auch der Atomgewichte gewährt die Dichte der Körper in Gasform. Da jedoch die eigentliche Bedeutung des Zusammenhangs zwischen Molekulargewicht und Dichte in Gasform erst hervortritt durch Berücksichtigung der Bewegungszustände der Körpertheilchen, so können ...ge einleitende Darlegungen über Bewegung und Bewegungsverhältnisse ...nicht umgangen werden.

Unerschaffbarkeit und Unvernichtbarkeit
des Stoffs und der Energie.

Alle Erfahrungen haben durchweg die Unvernichtbarkeit und Unerschaffbarkeit der elementaren Stoffe beziehungsweise der Materie ergeben. Wir sind längst gewohnt, in allen stofflichen Veränderungen nur eine verschiedenene Anordnung ursprünglich vorhandener, auch ihrer Menge nach unwandelbarer Grundstoffe zu erblicken, und wissen, daß die Elemente aus ihren Verbindungen stets wieder in derselben Menge und mit denselben Eigenschaften darstellbar sind, mit welchen sie in dieselben eingingen.

Hinsichtlich der stattfindenden und möglichen Bewegungen zeigt sich ein entsprechendes Gesetz, welches die zweite nicht minder wichtige Hauptgrundlage der Naturwissenschaft bildet. Es wurde dasselbe freilich erst später erkannt und hat deshalb im allgemeinen Bewußtsein noch nicht so allseitig und so tief Wurzel geschlagen, daß nicht sogar von sonst namhaften Vertretern der Wissenschaft mitunter noch gegen dasselbe verstoßen würde.

Bewegung kann in verschiedenen in einander umwandelbaren Formen sich darstellen. Man unterscheidet die Gesammtbewegung größerer Massen und die Bewegungen von Molekülen und Atomen. Die letzteren Bewegungen der unsichtbaren Körperbestandtheile werden jetzt in ihren verschiedenartigen Aeußerungen als die Ursache der Wärme, der Elektricität und überhaupt solcher Erscheinungen betrachtet, welchen man früher unwägbare Stoffe zu Grunde zu legen pflegte. Wenn man nun auch noch nicht dahin gelangt ist, die den verschiedenen einzelnen Erscheinungen zugehörigen Arten der Bewegung genau zu erkennen, so hat sich doch gezeigt, daß bei allen gegenseitigen Umwandlungen von Bewegungen die s. g. lebendige Kraft, die Energie der Bewegung unverändert erhalten bleibt. Hört irgend welche Bewegung auf, ohne in eine andere Bewegung von gleicher lebendiger Kraft oder Energie verwandelt worden zu sein, so läßt sich dafür stets die Erzeugung der Bedingungen für eine gleichwerthige Bewegung, die Verwandlung in sogenannte potentielle Energie von gleichem Betrag nachweisen. Die Schaffung der letzteren darf als eine Aufspeicherung von Bewegung bezeichnet werden, durch welche die Erzeugung anderer Bewegungen von gleicher lebendiger Kraft oder eine entsprechende Arbeitsleistung ermöglicht wird, und zwar häufig für beliebige Zeitpuncte.

Die nähere Bestimmung und eingehende Erörterung der angedeuteten Begriffe und Beziehungen ist jedoch anzubahnen durch eine, wenn auch kurze, Darlegung einiger einschlägigen Grundbegriffe der Bewegungslehre.

Man spricht von *Arbeit* überall da, wo der Angriffspunct einer Kraft, d. h. eines Drucks oder Zugs in der Richtung, in welcher die Kraft, der Druck oder Zug wirkt, einen Weg zurücklegt. Die Größe der Arbeit wird bezeichnet durch das Product des Drucks P in die Wegesstrecke S des wirkenden Drucks, also durch PS. Als Maßeinheit für Arbeitsleistungen dient das Meterkilogramm, d. h. die bei Hebung von 1 Kilogr. um 1 Meter geleistete Arbeit. Hebt man 1 Kilogr. 5 Meter hoch oder 5 Kilogramm

1 Meter hoch, so verrichtet man eine Arbeit von 1 . 5 = 5 . 1 = 5 Meterkilogramm. Um die Reibung der auf den Chausseen oder auf den Schienen sich bewegenden Fuhrwerke oder Eisenbahnwagen zu überwinden, ist ein gewisser Druck nöthig, der im Verhältniß zur Last steht. Demgemäß lassen sich Frachtfuhrleute wie Eisenbahnverwaltungen unter sonst vergleichbaren Verhältnissen die Beförderung von Fracht sowohl nach Gewicht als nach Meilenzahl vergüten, sie berechnen also als Arbeitsleistung das Product des Drucks in den Weg. Der Arbeitswerth des fließenden Wassers, welches z. B. ein Mühlrad treiben soll, wird in gleicher Weise bestimmt durch das Product der in einer gewissen Zeit verfügbaren Wassermenge in das verwendbare Gefälle. Die Arbeit des Wassers setzt sich um in die Bewegung des Mühlrads, d. h. wir haben in dem sich bewegenden Mühlrad denselben Arbeitsvorrath wie in dem Wasser, bevor es fiel. Ein Arbeitsvorrath kann also auch in der Weise benutzt werden, daß eine Masse nicht gehoben, sondern ihr eine gewisse Geschwindigkeit mitgetheilt wird.

Unter *Geschwindigkeit* versteht man den in der Zeiteinheit zurückgelegten, in Längeneinheiten gemessenen Weg. Die Zeiteinheit ist so zu wählen, daß während derselben die Bewegung als gleichförmig betrachtet werden darf, d. h. so daß in gleichen Bruchtheilen der Zeiteinheit gleiche Wege beschrieben werden. Die *Masse* bezeichnet die Summe der materiellen Theile eines Körpers. Alle Körpertheilchen und folglich auch ihre Summen, die Massen, sind mit der Eigenschaft begabt, auf einander einzuwirken, sich anzuziehen oder abzustoßen. Die Ursachen dieser als Druck (oder Zug) zwischen den Massen sich äußernden Einwirkungen nennt man *Kräfte*. Die Ursache der wechselseitigen Anziehung aller Körper in der Natur nennt man *Gravitation*. Diese wechselseitige Anziehung der Körper steht erfahrungsmäßig im Verhältnisse ihrer Massen und im umgekehrten Verhältnisse der Quadrate des Abstands ihrer Schwerpuncte, d. h. derjenigen Puncte, in welchen man sich ihre Massen hinsichtlich der Wirkung nach außen vereinigt denken kann. Die zwischen der Erdmasse und ihren Theilen stattfindende wechselseitige Anziehung wird insbesondere *Schwere* genannt. In Folge derselben erfahren die Körper einen Druck, den sie auf ihre Unterlage ausüben. Die Geschwindigkeit, welche eine Kraft, ein Druck, einem Körper in der Zeiteinheit ertheilt, heißt *Beschleunigung* c; die nach t Zeiteinheiten erlangte *Endgeschwindigkeit*

$$v = ct \quad \ldots \ldots \ldots \ldots (1)$$

Die unter dem Einflusse der Schwere erfolgende Beschleunigung eines Körpers, welche man im Besonderen durch g zu bezeichnen pflegt, ist unter verschiedenen Verhältnissen verschieden groß. Sie wird z. B. geringer bei größerer Entfernung des Körpers vom Schwerpunct der Erde, da ja die wechselseitigen Anziehungen von Massen im umgekehrten Verhältnisse der Quadrate der Abstände ihrer Schwerpuncte stehen. In demselben Maße aber, wie der Druck p abnimmt, welchen ein Körper in Folge der Schwere erfährt, wird auch die Beschleunigung g geringer, da die zu bewegende Masse eines Körpers, d. h. die Summe seiner materiellen Theilchen, unter allen Umständen constant ist. Hieraus folgt, daß auch der Quotient $\frac{p}{g}$ eine für denselben Körper unter allen Umständen constante Größe ist. Es ist aber unter denselben Umständen die Beschleunigung nicht sowohl ver-

schieden großer Stücke desselben Stoffs, sondern auch beliebiger Mengen verschiedener Stoffe gleich groß. Demnach ist der Druck, welchen die Körper in Folge der Schwere erfahren, ihrer Masse proportional und unabhängig von ihrer stofflichen Beschaffenheit. Da nun für denselben Körper $\frac{p}{g}$ eine constante Größe ist, so bezeichnet der Mechaniker durch diesen Quotienten die ebenfalls unter allen Umständen unveränderliche Masse m eines Körpers, so daß $m = \frac{p}{g}$. Man findet also die *Masse* eines Körpers im Sinne der Mechanik, indem man seinen mit verschiedenen Umständen veränderlichen Druck durch die jedesmalige Beschleunigung theilt. Die von dem Chemiker zur Bestimmung von Massen angewandte Maßeinheit steht zu derjenigen des Mechanikers in naher Beziehung. Der Chemiker vergleicht vermittelst der Wage den Druck eines Körpers mit demjenigen einer ursprünglich willkürlich gewählten Masse, welche man *Gewichtseinheit* nennt. Wenn ein Körper, dessen Masse zu bestimmen ist, denselben Druck ausübt wie die Gewichtsstücke, so ist die Masse desselben gleich derjenigen der Gewichte, unabhängig vom Orte, wo die Wägung vorgenommen wird, indem sich Aenderungen der Schwere in gleicher Weise auf die Gewichte wie auf den abzuwägenden Körper erstrecken. Beim Wägen kommt es also auf den absoluten Werth des Drucks nicht an, sondern nur auf Ermittelung der Zahl der Gewichtseinheiten, welche unter denselben Verhältnissen denselben Druck ausüben, also dieselbe Masse besitzen, wie der abzuwägende Körper. Den Druck nun, welchen die Gewichtseinheit an einem Orte ausübt, an dem die Beschleunigung der Schwere $g = 9{\cdot}8$ oder genauer 9·80896 Meter beträgt, nimmt man als *Druckeinheit* oder *Krafteinheit*. Da nun $\frac{p}{g}$ für jeden Körper constant ist, so findet man auch die Masse eines Körpers in Masseneinheiten m, indem man seine in Gewichtseinheiten angegebene Masse, sein Gewicht G durch 9·8 theilt, d. h. es ist $m = \frac{G}{8{\cdot}9}$. Man hat demnach zwei Wege, um die Masse eines Körpers in Masseneinheiten des Mechanikers, wofür künftig schlechtweg *Masse* gebraucht werden soll, zu finden. Entweder man theilt den unter verschiedenen Umständen verschiedenen, etwa durch eine Federwage zu ermittelnden Druck p, welchen der Körper vermöge der Schwere auf seine Unterlage ausübt, durch die zugehörige Beschleunigung; oder man theilt sein nach dem üblichen Wägungsverfahren überall gleiches Gewicht, seine in Gewichtseinheiten angegebene Masse G durch 9·8. Es ist also die Masse eines Körpers

$$m = \frac{p}{g} = \frac{G}{9{\cdot}8} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Aus dieser Gleichung folgt auch $g = \frac{p}{m}$. Da nun auch für andere Kräfte als die Schwere die Beschleunigung der wirkenden Kraft p direct und der zu bewegenden Masse m umgekehrt proportional sein muß, so ist allgemein

$$c = \frac{p}{m} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

Es ist nun der bei gleichförmig beschleunigter Bewegung zurückgelegte Weg

$$s = {}^1/_2\, v\, t, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

oder wenn man für t den durch Gleichung (1) gegebenen Werth setzt

$$s = \frac{v^2}{2\,c} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

Setzt man hierin für c den durch Gleichung (3) gegebenen Werth, so ist

$$s = \frac{m\,v^2}{2\,p}, \text{ woraus}$$

$$p\,s = \frac{m\,v^2}{2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

Die linke Seite vorstehender Gleichung stellt das Product des in Gewichtseinheiten angegebenen Drucks p in den in der Richtung desselben vom Angriffspunct zurückgelegten Weg s, also die Arbeit dar, welche aufgewandt wurde, um der Masse m die Geschwindigkeit v zu ertheilen. Die rechte Seite $^1/_2\,m\,v^2$ hat man mit dem Namen der *lebendigen Kraft* oder *Energie* bezeichnet, sie stellt den Arbeitsvorrath in der mit der Geschwindigkeit v sich bewegenden Masse m dar.

Die gewöhnliche Begriffsbestimmung von Gewicht als Druck, den die irdischen Körper in Folge der Schwere erfahren und auf ihre Unterlage ausüben, steht in Widerspruch mit dem üblichen Wägungsverfahren. Da diese Nichtübereinstimmung von theoretischer Erklärung und praktischer Bestimmung manche Verwirrung bezüglich einiger Grundbegriffe der Bewegungslehre zur Folge haben kann, so sind in obiger Entwickelung *Druck* (in Folge der Schwere) und *Gewicht* eines Körpers als *zwei verschiedene Dinge* dargestellt worden.

Ein Beispiel möge die Unerschaffbarkeit und Unvernichtbarkeit der Energie näher erläutern:

Wenn P den als gleichmäßig angenommenen Druck der Pulvergase in einem Kanonenrohr, S die Wegesstrecke, auf welcher dieser Druck wirkt, d. i. die Länge des Kanonenrohrs, M die Masse der bewegten Kanonenkugel, V die von ihr erlangte Geschwindigkeit bezeichnet, so besteht die Beziehung $PS = \frac{M\,V^2}{2}$. Die von den Pulvergasen geleistete Arbeit findet sich angehäuft in der mit der Geschwindigkeit V sich bewegenden Kanonenkugel von der Masse M. Dieser als Bewegung sich darstellende Arbeitsvorrath kann wieder zu einer Arbeitsleistung verwandt werden und wird wirklich in der Praxis dadurch gemessen, daß die Kanonenkugel durch Anschlagen gegen ein Pendel den Schwerpunct des letzteren hebt unter Verlust der eigenen Geschwindigkeit. Die dabei geleistete der lebendigen Kraft der Kanonenkugel entsprechende Arbeit ergiebt sich durch die senkrechte Erhebung des Schwerpuncts multiplicirt mit dem Gewicht des Pendels. Wird durch irgend welche Vorrichtung das Pendel verhindert, in seine Gleichgewichtslage zurückzukehren, so stellt sich jetzt in dem um die Höhe H gehobenen Pendelgewicht G, also in der größeren Entfernung der Schwerpuncte der Erde und des Pendels, nicht in einer wirklich stattfindenden, sondern nur möglichen Bewegung des Pendels, d. h. als *potentielle* [illegible], ein Arbeitsvorrath HG dar, welcher gleich ist $\frac{M\,V^2}{2}$ und gleich [illegible]

[illegible] die Kanonenkugel wider einen nicht ausweichenden Körper, so [illegible] lebendige Kraft in Wärme, in Bewegung ihrer eigenen kleinsten [illegible]ilchen und derjenigen des getroffenen Körpers über, so daß die Summe [illegible] Gewinns an lebendiger Kraft der kleinsten Massetheilchen m gleich [illegible] Verlust der Kanonenkugel an lebendiger Kraft, also

$$\frac{m'(v'_e-v'_a)^2}{2} + \frac{m''(v''_e-v''_a)^2}{2} + \ldots = \frac{MV^2}{2},$$

wo m', m'' ... die Massen der Theilchen, v'_a, v''_a ... ihre anfänglichen v'_e, v''_e ... ihre schließlichen Geschwindigkeiten, mithin $\frac{m'(v'_e-v'_a)^2}{2} + \ldots$ ihre Zuwachse an lebendiger Kraft bezeichnen.

Der ursprüngliche Vorrath an Energie lag in dem Schießpulver, also in chemischem Auseinandersein der kleinsten Theilchen von Körpern, welche bei ihrer Umsetzung, bei ihrer Annäherung eine bedeutende Menge von lebendiger Kraft entwickeln. Bezeichnet man den gesammten anfänglichen Energieinhalt des Schießpulvers durch E' und den nach der chemischen Umsetzung in anderer Anordnung den Elementatomen noch verbleibenden Energieinhalt durch E'', so ist die abgegebene Energiemenge $E'-E''$. Man hat daher die Beziehungen

$$E'-E'' = PS = \frac{MV^2}{2} = GH = \frac{m'(v'_e-v'_a)^2}{2} + \frac{m''(v''_e-v''_a)^2}{2} + \ldots, \quad (7)$$

gemäß den erwähnten Gesetzen und den gewählten Bezeichnungen.

Diese das gewählte Beispiel betreffende Gleichung drückt aus *den in aller seitherigen Erfahrung durch die verschiedenartigsten Untersuchungen ausnahmslos bestätigten Satz von der Unveränderlichkeit der Energie, möge sich letztere nun darstellen in der Gesammtbewegung größerer Massen oder in innerer Bewegung von Massentheilchen, etwa als Wärme, oder im räumlichen Auseinandersein von zahlreichen Massetheilchen, etwa in chemischem Getrenntsein.*

Arbeitswerth der Wärmeeinheit.

Nach den vorausgegangenen Darlegungen muß zwischen Wärme und Arbeit eine ebenso constante Beziehung bestehen, wie zwischen lebendiger Kraft und Arbeit, da ja die Wärme als in der Bewegung der kleinsten Massetheilchen, der Moleküle und Atome, sich darstellende lebendige Kraft oder Energie aufzufassen ist. Die Erfahrung hat für die Richtigkeit dieses Satzes vielseitige Stützen geliefert und demselben in keinem näher untersuchten Falle widersprochen.

Die lebendigen Kräfte der Körpertheilchen lassen sich zwar nicht unmittelbar bestimmen, um durch ihre Summe den Wärmeinhalt eines Körpers auszudrücken, weil die Massen und Geschwindigkeiten der Moleküle und Atome nicht unmittelbar gemessen werden können. Aber vielfache und verschiedenartige Untersuchungen haben ergeben, daß einer Wärmeeinheit, einer Calorie, eine Arbeit von 424 Kilogramm-Metern entspricht, d. h. durch den Aufwand derjenigen Wärmemenge, welche für die Temperaturerhöhung der Gewichtseinheit, eines Kilogramms, Wasser von 0^0 auf 1^0 erfordert wird, lassen sich 424 K um 1 m hoch heben, der Arbeitswerth der Wärmeeinheit, von 1 cal, beträgt 424 Kgm. — Umgekehrt ist

der Wärmewerth von 424 Arbeitseinheiten durch 1 Wärmeeinheit ausgedrückt oder der Wärmewerth der Arbeitseinheit $= \frac{1}{424}$ cal, d. h. es liefert die Arbeitseinheit bei der Verwandlung in Wärme $\frac{1}{424}$ Wärmeeinheiten.

Die Bestimmung dieser constanten Beziehung zwischen Wärme und Arbeit ist folgendermaßen ausgeführt worden:

Erwärmt man die Gewichtseinheit, ein Kilogramm, eines Gases bei constantem Druck von 0° auf 1°, wobei eine Ausdehnung um $^1/_{273}$ des anfänglichen Volums für permanente Gase oder für eine Mischung permanenter Gase statt hat, so hat man hierzu eine gewisse Wärmemenge nöthig, welche man die *specifische Wärme bei constantem Druck* nennt. Wird dagegen die Gewichtseinheit eines Gases bei constantem Volum, d. h. bei gehinderter Ausdehnung, von 0° auf 1° erwärmt, so wird hierzu eine geringere Wärmemenge erfordert, welche die *specifische Wärme bei constantem Volum* heißt. Den Ueberschuß der specifischen Wärme bei constantem Druck über diejenige bei constantem Volum hat man wegen der ihr zukommenden Verrichtung als *Ausdehnungswärme* bezeichnet. Die Ausdehnungswärme ist, wie DULONG (*Pogg.* 1829, 16, 476) durch den Versuch dargethan, aber CLAUSIUS (*Pogg.* 1850, 79, 397; s. auch *Ann. Pharm.* 118, 115) zuerst erklärt hat, für alle Gase bei gleichem Druck gleich groß und sonst dem Druck proportional. Für einen Druck von 760 mm Quecksilberhöhe und eine Temperaturerhöhung von 0° auf 1° beträgt diese Ausdehnungswärme 0·0691 (*Ann. Pharm.* 118, 116) Wärmeeinheiten, wie aus dem Mittelwerth (0·23773) der specifischen Wärmen der drei permanenten Gase (Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff) und dem aus der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalls (vgl. z. B. *Pogg.* 1863, 119, 392) und anderen (*Ann. Pharm.* 1861, 118, 113) Beobachtungen bestimmten Verhältniß (1·41) der specifischen Wärme bei constantem Druck zu derjenigen bei constantem Volum hervorgeht. Es ist nämlich, wenn a die Ausdehnungswärme bezeichnet, $\frac{0·23773}{0·23773 - a} = 1·41$, woraus sich a berechnet zu $\frac{0·41 \,.\, 0·23773}{1·41} = 0·0691$ Wärmeeinheiten. — Denkt man sich nun in einem Cylinder von einem Quadratmeter Querschnitt 1 Kilogramm Luft bei 0° und 760 Millimeter Druck durch einen luftdicht schließenden ohne Reibung sich bewegenden Kolben abgeschlossen, so wird der Kolben, da 1·2932 Kilogramm Luft 1 Cubikmeter, also 1 Kilogramm $\frac{1}{1·2932}$ Cubikmeter erfüllt, um $\frac{1}{1·2932}$ Meter vom Boden des Cylinders abstehen. Wird durch Wärmezufuhr die Temperatur der Luft auf 1° gebracht, so vergrößert sich deren Volum um 0·003665 seines anfänglichen Betrags. Der Kolben wird also um $\frac{1 \,.\, 0·003665}{1·2932}$ Meter durch die sich ausdehnende Luft fortbewegt. Dabei lastet auf ihm ein Druck von 10334·5 Kilogramm. Die bei der Ausdehnung geleistete Arbeit beträgt also $\frac{1 \,.\, 0·003665 \,.\, 10334·5}{1·2932}$ Meterkilogramm. Die zu dieser Arbeitsleistung aufgewandte Ausdehnungswärme beträgt nach Obigem 0·0691 Wärmeeinheiten. Folglich beträgt das *Arbeitsäquivalent* oder der *Arbeitswerth der Wärmeeinheit* $A = \frac{1 \,.\, 0·003665 \,.\, 10334·5}{1·2932 \,.\, 0·0691}$ $= 423·85$ Meterkilogr. [J. R. MAYER (*Ann. Pharm.* 1842, 42, 240) hat die Bestimmung des mechanischen Aequivalents der Wärme im Wesentlichen nach dem angegebenen Verfahren zuerst ausgeführt und ohne Angabe des letzteren das Ergebniß mitgetheilt; vgl. Dessen *Mechanik der Wärme in gesammelten Schriften*, 1867, bezüglich des Verfahrens S. 28, bezüglich der Priorität S. 289.] Umgekehrt beträgt das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit $\frac{1}{A} = \frac{1}{423·85}$ Wärmeeinheiten. — Es liefert also die Wärmeeinheit bei der Verwandlung in Arbeit in runder Zahl 424 Arbeitseinheiten, die Arbeitseinheit bei der Verwandlung in Wärme $\frac{1}{424}$ Wärmeeinheiten.

Die Richtigkeit dieses Ergebnisses bestätigen mancherlei Experimentaluntersuchungen. So hat man die durch Magnetoelektricität entwickelte Wärme mit der aufgewendeten Arbeit verglichen. Ferner wurde die bei Verdünnung oder Verdich-

tung der Luft verschwindende oder entwickelte Wärme und ihr gegenüber die bei diesen Operationen entwickelte oder verbrauchte Arbeit ermittelt. Weiter bestimmte man die durch Reibung eines horizontalen Schaufelrades in Wasser oder Oel, eines Rades von Eisen in Quecksilber entwickelte Wärmemenge einerseits und andererseits die zur Hervorbringung der Reibung durch, die Drehung bewirkende, Gewichte aufgewandte Arbeit. Wärme und Arbeit erwiesen sich durch diese Versuche als äquivalent und entsprechen sich 1 Wärmeeinheit und 424 Arbeitseinheiten. — J. P. Joule's experimentelle Bestimmungen finden sich in *Pogg.* 1854, Ergänzungsband 4, 601. Die Untersuchungen von Mayer und von Joule sind ferner besprochen, z. B. in *Tyndall, Die Wärme u. s. w.*, 88 bis 97, und kurz angeführt ohne den Namen des ersteren in der *Phys. Chemie von Buff, Kopp u. Zamminer* 1863, 199. — Ein weiterer Entdecker der Aequivalenz von Wärme und Arbeit, der Däne Colding, hat seine Untersuchungen gleichzeitig mit dem Erscheinen von Mayer's Arbeit der Kopenhagener Akademie vorgelegt; siehe *Det kongelige danske Videnskabernes Selskabs Skrifter*, 5. Reihe, *Naturvidensk. og mathematisk Afdeling* 2, 121 und 167. Colding findet (S. 146) durch Reibung zwischen Metallen oder Metall und Holz im Mittel A = 1185·4 Fußpfund = 372 Meterkilogramm, und (S. 185) aus der specifischen Wärme der Luft A = 1204·3 Fußpfund = 378 Meterkilogramm. Bei der ersteren Methode wurde die entwickelte Wärme durch die Längenausdehnung der geriebenen Stücke gemessen. Es läßt sich unschwer übersehen, daß A zu klein ausfallen muß.

In folgender Tabelle sind die durch verschiedene Physiker nach verschiedenen Methoden bestimmten Werthe des Arbeitsäquivalents oder Arbeitswerths der Wärmeeinheit zusammengestellt. Diese Tabelle ist mit Ausnahme der beiden letzten Angaben entnommen dem kurzen, doch gehaltvollen Exposé de la théorie mécanique de la chaleur présenté à la société chimique de Paris, le 7 et le 21 Février 1862, par M. Verdet (*Bull. soc. chim.* 93).

Thatsächliche Grundlagen für die Bestimmung des Arbeitsäquivalents der Wärmeeinheit.	Namen der Physiker, welche die theoretische Grundlage der Berechnung gegeben haben.	Namen der Physiker, welche die experimentellen Beobachtungen gegeben haben.	Werthe des Arbeits-Aequivalents der Wärmeeinheit.
Physikalische Eigenschaften der Luft	Mayer und Clausius.	Regnault, Moll und van Beek.	426
Reibung	Joule.	Joule, Favre.	425 413
Arbeit der Dampfmaschine . .	Clausius.	Hirn.	413
Wärmeentwicklung durch Inductionsströme	Joule.	Joule.	452
Wärmeentwickelung durch eine elektromagnetische Maschine in Ruhe und in Bewegung . . .	Favre.	Favre.	443
Gesammtwärmeentwickelung im Schließungskreis einer Daniell'schen Säule	Bosscha.	W. Weber, Joule.	420
Wärmeentwickelung in einem vom elektrischen Strom durchlaufenen Metalldraht	Clausius.	Quintus-Icilius.	400
Erwärmung des Leitungsdrahtes durch den galvanischen Strom	H. Weber.	H. Weber.	410
Stoß fester Körper	Hirn.	Hirn.	425

H. Weber (*Inauguraldissertation über Bestimmung des galvanischen Widerstandes der Metalldrähte aus ihrer Erwärmung durch den galvanischen Strom nach absolutem Maße*, Leipzig 1863).

Der Versuch Hirn's findet sich im Original in Dessen *Théorie mécanique de la chaleur*, Paris 1865, 58; ferner mit hinlänglicher Ausführlichkeit beschrieben in *Müller-Pouillet's Physik* 1869, II, 896 ff.

Die Versuche, welche für das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit auf den Werth 424 Meterkilogramm hindeuten, bieten die größte Sicherheit. Deshalb hat die Zahl 424, welcher sich die anderweitig festgestellten Werthe um so mehr nähern, je zuverlässiger die zu Grunde liegenden Beobachtungen sind, die allgemeinste Annahme gefunden.

Wärmebewegung der Moleküle und Atome.

Aggregatzustände.

Diese Darstellung folgt Naumann (*Thermochemie* 1869, 24, 38).

Die constante Beziehung bei Umwandlung von sichtbarer Gesammtbewegung in Wärme und von Wärme in eine Gesammtbewegung hat dahin geführt, die Wärme als eine Bewegungsform der Massetheilchen aufzufassen. Als solche Massetheilchen eines Körpers haben wir aber zu unterscheiden die Moleküle und die diese zusammensetzenden Atome.

Was zunächst die *Bewegung der Moleküle* anlangt, so macht man sich über die Bewegungszustände derselben in den drei Aggregatzuständen folgende Vorstellungen. Vergl. Clausius (*Pogg.* 100, 358; im Ausz. *Jahresb. Phys. von Fr. Zamminer* 1857, 39); besonders L. Dossios (*Vierteljahrsschr. der Zürcher. Naturforsch. Gesellsch.* 13, 3; im Ausz. *J. B.* 1867, 92). Bezüglich des Gaszustands allein vergl. auch Dan. Bernoulli (*Hydrodynamica* 1738, sectio decima, 200). — Im *festen Körperzustande* ist die lebendige Kraft der Molekularbewegungen nicht groß genug, um die Molekularanziehung zweier benachbarten Moleküle zu überwinden. Es bewegen sich die Moleküle um gewisse Gleichgewichtslagen, welche sie nur unter dem Einfluß fremder Kräfte ganz verlassen können. — Im *flüssigen Zustande* vermag die lebendige Kraft der Moleküle die Anziehung zweier benachbarten Moleküle zu überwinden, wenn auch die lebendige Kraft eines einzelnen Moleküls nicht im Stande ist, die Gesammtanziehung der übrigen Moleküle zu überwinden. Die Moleküle haben keine bestimmte Gleichgewichtslage mehr. Im *gasförmigen Zustande* vermag die lebendige Kraft eines Moleküls auch die Gesammtanziehung der übrigen Moleküle zu überwinden. Die einzelnen Moleküle bewegen sich geradlinig fort, bis sie an andere Moleküle oder an feste Körper, Wände und dergleichen anstoßen; sie prallen aber von diesen gleich elastischen Körpern wieder ab, um abermals eine geradlinige Bewegung anzunehmen u. s. f.

[Für] diese Auffassung des gasförmigen Zustands spricht am unmittelbarsten die [opti]sche Wahrnehmung [Adolf Fick (*Die Naturkräfte in ihren Wechselbeziehun[gen. Popu]läre Vorträge*, Würzburg 1869, 27)] einer tanzenden Bewegung an feinen [Stäubc]hen, die in der Luft schweben, welche durch die Annahme sich erklärt, [daß diese] Partikelchen durch den häufigen und in verschiedenen Richtungen wirken[den St]oß der Gasmoleküle in den Bereich der Bewegungen der letzteren mit her[eingezoge]n werden.

[We]itere Bestätigungen finden sich in späteren von den besonderen Eigen[schaften de]r Gase handelnden Abschnitten.

Vermehrt man die lebendige Kraft der Molekularbewegung eines festen Körpers, also eines solchen, in welchem die lebendige Kraft zweier benachbarten Moleküle deren Anziehung nicht zu überwinden vermag, durch Erwärmen, so tritt der flüssige Zustand dann ein, wenn die lebendige Kraft der Moleküle gerade so groß geworden ist, um die Anziehung zweier benachbarten Moleküle überwinden zu können. Die entsprechende Temperatur, welche diesen Bewegungszustand der Moleküle bezeichnet, heißt *Schmelzpunct.* Wenn durch ferneres Erwärmen des geschmolzenen oder überhaupt eines flüssigen Körpers die lebendige Kraft der Moleküle fortwährend zunimmt, so dauert der flüssige Zustand so lange an, bis die lebendige Kraft der einzelnen Moleküle auch die Gesammtanziehung der übrigen Moleküle zu überwinden vermag, wo dann der gasförmige Zustand eintritt. Die entsprechende, diesen Bewegungszustand der Moleküle bezeichnende Temperatur heißt *Siedepunct.* Es versteht sich von selbst, daß der eben geschilderte Verlauf solche festen oder flüssigen Körper voraussetzt, deren Zersetzungstemperatur nicht unterhalb des Schmelz- oder Siedepuncts liegt.

Im *flüssigen Körperzustand* wird es öfter vorkommen, daß die Bewegungen zweier benachbarten Moleküle in entgegengesetzter Richtung stattfinden. Es werden dann die beiden Moleküle ihre relative Lage dauernd ändern. Doch können dieselben nicht weit fortgetrieben werden, da ihre lebendige Kraft nicht hinreicht zur Ueberwindung der Anziehung der übrigen umliegenden Moleküle. In einer Flüssigkeit ändern mithin die Moleküle fortwährend ihre gegenseitige Lage. Auf eine derartige Molekularbewegung bei Flüssigkeiten wies schon seit Langem die Beobachtung [von R. Brown 1827, woher die betreffenden Bewegungen als Brown'sche Molekularbewegungen bezeichnet werden; vergl. auch *J. B.* 1867, 11] hin, daß in Flüssigkeiten schwimmende kleine Theilchen fester Körper eine zitternde Bewegung haben. Vor einigen Jahren wurde durch umfassende mikroskopische Versuche von Chr. Wiener (*Pogg.* 1863, 118, 85 bis 91; im Ausz. *J. B.* 1867, 11), welche zunächst alle sonst denkbaren Veranlassungen ausschlossen, der Nachweis geliefert, daß diese zitternde, unregelmäßige, unstete Bewegung fester Körpertheilchen, deren Richtung sich in kürzesten Zeittheilchen ändert und deren Bahn eine zickzackförmige ist, ihre Ursache in der Flüssigkeit an und für sich hat und inneren, dem Flüssigkeitszustande eigenthümlichen, Bewegungen zuzuschreiben ist. Zugleich wurde ferner diese Erklärung unmittelbar bestätigt durch die Beobachtung, daß die Größe der Bewegung in einer gewissen Weise von der Größe der Theilchen selbst abhängt. Wenn nämlich von einer gewissen Grenze ab die Größe der Theilchen zunimmt, so nehmen die in gleichen Zeiten zurückgelegten Wege ab, indem jetzt häufiger das feste Theilchen gleichzeitig in den Bereich der Bewegungen mehrerer Flüssigkeitsmoleküle kommt und entgegengesetzte Bewegungen, welche zugleich auf dasselbe wirken, sich an ihm theilweise aufheben. Neuerdings wurde von Exner (*Wien. Akad. Ber.* 56, 116; im Ausz. *J. B.* 1867, 12) in Uebereinstimmung mit den oben dargelegten Vorstellungen über den flüssigen Körperzustand nachgewiesen, daß die Molekularbewegungen bei Flüssigkeiten mit steigender Temperatur an Lebhaftigkeit zunehmen und daß ferner in Folge der Molekularbewegung feste Körpertheilchen in einer specifisch leichteren Flüssigkeit, wie zum Beispiel

Schwefelquecksilbertheilchen von genügender Kleinheit in Wasser, nicht nur nicht zu Boden sinken, sondern die Schwerkraft überwältigen, um sich gleichmäßig in der Flüssigkeit zu vertheilen, wobei die Geschwindigkeit dieser Vertheilung, wie die Intensität der Molekularbewegung, durch Wärme erhöht wird.

Außer der Bewegung der Moleküle muß auch noch eine Bewegung der Bestandtheile derselben, eine *Bewegung der das Molekül zusammensetzenden Atome* stattfinden. Denn wenn eine Anzahl sich bewegender Moleküle in ihren Bestandtheilen keine Bewegung hätte, so würde diese bald durch die Stöße der Moleküle gegen einander und gegen feste Wände erzeugt werden. Denkt man sich umgekehrt eine Anzahl von Molekülen, deren Bestandtheile in lebhafter Bewegung sind, die aber selbst keine Bewegung haben, so wird diese von selbst entstehen, indem zwei sich berührende Moleküle durch die Bewegung der Bestandtheile von einander gestoßen werden, wobei natürlich die Bewegung der Bestandtheile einen entsprechenden Verlust an lebendiger Kraft erleiden muß. Bewegungen der Moleküle und Bewegungen der Atome innerhalb der Moleküle bedingen sich also gegenseitig, und erst wenn alle Bewegungen, welche überhaupt entstehen können, ein gewisses von der Beschaffenheit der Moleküle abhängiges Verhältniß zu einander haben, werden sie sich gegenseitig nicht weiter vermehren oder vermindern. Vorstehende Beweisführung folgt fast wörtlich Clausius (*Pogg.* 1857, 100, 355).

Es läßt sich aber die Nothwendigkeit von Bewegungen auch der Molekülbestandtheile ferner aus der Aequivalenz von Wärme und Arbeit ableiten. Es sind nämlich die specifischen Wärmen gleicher Volume bei gleichem Druck für verschiedene dem vollkommenen Gaszustande nahe stehende Gase zum Theil verschieden. So ist die betreffende specifische Wärme der drei Gase Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bedeutend kleiner als diejenige des Sumpfgases, und diese wiederum kleiner als diejenige des Aethylens; wiewohl wenigstens das Sumpfgas, wie sein Verhalten nach Regnault (*J. B.* 1863, 89) verschiedenen Drucken gegenüber zeigt, ein nahezu vollkommenes Gas ist und also auch in ihm die Wirkungen der Molekularanziehung gegenüber denjenigen der lebendigen Kraft der Molekularbewegung nahezu verschwinden, so daß für die thermische Ausdehnung zur Ueberwindung der Molekularanziehung ebenfalls keine bemerkliche Wärmemenge beansprucht wird. Da nun gleiche Volume dieser Gase unter Voraussetzung gleicher Umstände eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten (gemäß dem weiter unten behandelten Avogadro'schen Gesetz), so besagt das hinsichtlich ihrer Wärmecapacität angeführte Verhalten, daß für gleiche Temperaturerhöhung, d. h. unter gleicher Vermehrung der lebendigen Kraft der Molekularbewegung, bei verschiedenen Gasen verschieden große Wärmemengen aufzuwenden sind. Wollte man die zugeführte Wärme als nur zur Vermehrung der Bewegung der Moleküle dienend auffassen, so würde demnach der Aequivalenz zwischen Wärme und Arbeit widersprochen. Diesem Widerspruch entgeht man aber, wenn man außer der Bewegung der Moleküle noch eine Bewegung der Bestandtheile derselben annimmt in der Weise, daß je nach der Zusammensetzung der Moleküle das Verhältniß der in der Bewegung der Moleküle sich darstellenden lebendigen Kraft zu der in der Bewegung der

Atome sich darstellenden ein verschiedenes, aber für dasselbe Gas bei allen Temperaturen constantes ist. Auf die Beständigkeit dieses Verhältnisses weisen die bei verschiedenen Temperaturen, aber für gleiche Temperaturveränderungen gleichen Wärmecapacitäten desselben vollkommenen Gases hin. Bei vorstehender Annahme erklärt sich nun die größere specifische Wärme gleicher Volume bei gleichem Druck, z. B. des Sumpfgases gegenüber derjenigen des Wasserstoffs dadurch, daß zwar die für Vermehrung der Molekularbewegung bei gleicher Temperaturerhöhung aufzuwendende Wärmemenge für beide Gase gleich groß, aber die zur Vermehrung der Bewegungen der Atome innerhalb des Moleküls erforderten Wärmemengen verschieden groß und zwar für das Sumpfgas, welches 5 Atome im Molekül enthält, größer ist als für den Wasserstoff, welcher nur 2 Atome im Molekül enthält.

Mechanische Gastheorie.

Mariotte'sches und Gay-Lussac'sches Gesetz.

Nach den vorangegangenen Erörterungen hat also die Erkenntniß der Aequivalenz von Wärme und Arbeit allmählich zu der Anschauung geführt, daß die Wärme eine besondere Bewegungsform der Materie sei, daß bei der Umwandlung von Arbeit in Wärme, unter Erhaltung der Gesammtsumme der lebendigen Kraft, Gesammtbewegung von Massen in Bewegung der Massetheilchen, der Moleküle und Atome, übergehe; und daß umgekehrt bei der Verwandlung von Wärme in Arbeit sich Bewegung von Massetheilchen auf größere Massen als Gesammtbewegung übertrage. Ueber die Bewegung der Moleküle in dem gasförmigen Aggregatzustand hat sich nun folgende Vorstellung ausgebildet. Vergl. Krönig (*Pogg.* 99, 316) und Clausius (*Pogg.* 100, 360; im Ausz. *Jahresber. Phys. v. Fr. Zamminer* 1857, 40).

Im gasförmigen Zustand bewegen sich die einzelnen Moleküle geradlinig fort, bis sie an andere Moleküle oder an feste Körper, Wände und dergleichen anstoßen; prallen aber von da gleich elastischen Kugeln wieder ab, um abermals eine gradlinige Bewegung anzunehmen u. s. f. Vgl. S. 12.

Geht man von der Grundannahme eines solchen Bewegungszustandes in den Gasen aus und vernachlässigt dabei das eigene Volum der Moleküle gegen das Gesammtvolum des Gases, so ergiebt sich der Druck der Gase als die Summe aller Stöße, welche die Gasmoleküle in Folge ihrer fortschreitenden Bewegung auf den begrenzenden Körper ausüben. O. E. Meyer (*Pogg.* 1865, 125, 584 bis 598; vergl. auch *das.* 179). Der Druck auf die Flächeneinheit wird daher abhängen: 1. von der Masse der einzelnen Gasmoleküle; 2. von der Geschwindigkeit der Gasmoleküle; 3. von dem Gasvolum; 4. von der Anzahl der vorhandenen Gasmoleküle.

Es werde zunächst der Einfluß der Masse der einzelnen Moleküle und ihrer Geschwindigkeit untersucht. Einerseits sei die Masse eines Moleküls m und seine Geschwindigkeit c, andererseits die Masse M und die Geschwin-

digkeit C. Es steht dann die Stärke der Stöße in directem Verhältniß der Massen und der Geschwindigkeiten, ist also dem Product beider, der s. g. Bewegungsgröße, proportional, d. h. $= \frac{mc}{MC}$. Die Zahl der in gleichen Zeiten von einem Molekül ausgeübten Stöße ist aber wiederum seiner Geschwindigkeit proportional, d. h. $= \frac{c}{C}$. Daher verhalten sich in Rücksicht auf Masse und Geschwindigkeit der einzelnen Moleküle die Drucke

$$\frac{p_{mc}}{P_{MC}} = \frac{MC^2}{mc^2} = \frac{\frac{mc^2}{2}}{\frac{MC^2}{2}}, \quad \ldots\ldots\ldots (8)$$

d. h. *es verhalten sich die Drucke wie die lebendigen Kräfte der Molekularbewegungen.* Unter der lebendigen Kraft der Molekularbewegung eines Gases ist hierbei die mittlere lebendige Kraft eines Moleküls zu verstehen. Es müssen nämlich in Folge der in mannigfaltigster Weise stattfindenden häufigen Zusammenstöße die einzelnen Moleküle auch die mannigfaltigsten Schwankungen in ihrer Geschwindigkeit zeigen und in einem gegebenen Augenblick die einzelnen Moleküle die verschiedenartigsten lebendigen Kräfte $\frac{mc_1^2}{2}$, $\frac{mc_2^2}{2}$, $\frac{mc_3^2}{2}$ .... besitzen, bei stets gleichbleibender Gesammtsumme der lebendigen Kräfte. Der Einfluß bezüglich des Drucks ist aber derselbe, als ob allen n Molekülen die gleiche mittlere lebendige Kraft

$$\frac{mc^2}{2} = \frac{\frac{mc_1^2}{2} + \frac{mc_2^2}{2} + \frac{mc_3^2}{2} + \ldots}{n}$$

zukomme.

Der Einfluß des Gasvolums und der Anzahl der Moleküle ergiebt sich durch folgende Betrachtung. Man denke sich n Gasmoleküle in gleichen Abständen und im Zustande der Ruhe in einem Raum von dem Cubikinhalt v. Es kommen dann auf die Cubikeinheit $n_1 = \frac{n}{v}$ Moleküle, auf einer der Längeeinheit gleichen Strecke befinden sich demnach $l = \sqrt[3]{\frac{n}{v}}$ und in der Quadrateinheit $f = \left(\sqrt[3]{\frac{n}{v}}\right)^2$ Moleküle. Anderenfalls seien N Moleküle im Volum V, es kommen dann auf die Cubikeinheit $N_1 = \frac{N}{V}$ Moleküle; demnach befinden sich in der Längen-Einheit jetzt $L = \sqrt[3]{\frac{N}{V}}$ und in der Quadrateinheit $F = \left(\sqrt[3]{\frac{N}{V}}\right)^2$ Moleküle. Im Bewegungszustand muß nun der Druck auf die Quadrateinheit proportional sein der Zahl der in gleichen Zeiten die Quadrateinheit treffenden Moleküle, d. h. einmal direct proportional der Zahl der in einem bestimmten Augenblick in ihr befindlichen Moleküle, weil diese sie bei der Bewegung gleichzeitig treffen, und zum Anderen direct proportional der Zahl der in der Längeneinheit sich befindenden Moleküle, weil die Flächeneinheit um so häufiger getroffen wird, je geringer der Abstand der Moleküle oder gewissermaßen der Molekülschichten. Wird der dem Volum v und der Molekülzahl n entsprechende Druck durch p_{n_1}, der dem Volum V und der Molekülzahl N entsprechende Druck durch P_{N_1} bezeichnet, so ist daher

$$\frac{p_{n1}}{P_{N1}} = \frac{\left(\sqrt[3]{\frac{n}{v}}\right)^2 \sqrt[3]{\frac{n}{v}}}{\left(\sqrt[3]{\frac{N}{V}}\right)^2 \sqrt[3]{\frac{N}{V}}} = \frac{\frac{n}{v}}{\frac{N}{V}} = \frac{nV}{Nv} = \frac{n_1}{N_1}, \quad \ldots \ldots \quad (9)$$

d. h. *es verhalten sich die Drucke direct wie die Molekülzahlen und umgekehrt wie die Volume*, oder *es verhalten sich die Drucke wie die Anzahl der Moleküle in der Volumeinheit.* Es ist dies das auch durch die Erfahrung ermittelte *Mariotte'sche Gesetz.* Vergl. bezüglich der gegebenen Ableitung DAN. BERNOULLI (*Hydrodynamica* 1738, sectio decima, 200; übersetzt in *Pogg.* 107, 490).

Das überhaupt unter beliebigen Bedingungen stattfindende Druckverhältniß $\frac{p}{P}$ setzt sich aber zusammen aus dem die Abhängigkeit von der Molekülzahl in der Volumeinheit ausdrückenden Verhältniß $\frac{p_{n1}}{P_{N1}}$ und aus dem die Abhängigkeit von der Molekülmasse und Molekülgeschwindigkeit ausdrückenden Verhältniß $\frac{p_{mc}}{P_{MC}}$. Es ist daher nach Gleichung (9) und (8)

$$\frac{p}{P} = \frac{p_{n1}}{P_{N1}} \cdot \frac{p_{mc}}{P_{MC}} = \frac{nV \cdot \frac{mc^2}{2}}{Nv \cdot \frac{MC^2}{2}} = \frac{n_1 \cdot \frac{mc^2}{2}}{N_1 \cdot \frac{MC^2}{2}}, \quad \ldots \ldots \quad (10)$$

d. h. *ganz allgemein verhalten sich Gasdrucke direct wie die Anzahl und lebendige Kraft der Moleküle und umgekehrt wie die Gasvolume*, oder *es verhalten sich die Drucke verschiedener Gase wie die Anzahl der Moleküle in der Volumeinheit und wie die mittlere lebendige Kraft der einzelnen Moleküle.*

Vorstehende in leicht faßlicher elementarer Weise nach NAUMANN (*Ann. Pharm.* 1870, *Suppl.* 7, 340; Ausz.: *Deutsche Ges. Ber.* 1869, 690) abgeleitete Gleichung folgt auch unmittelbar aus der Grundgleichung [dieselbe wurde von KRÖNIG (*Pogg.* 1856, 99, 315) jedoch nur unter vereinfachenden Einnahmen, und von CLAUSIUS (*Pogg.* 1857, 100, 353) unter Anwendung höherer Mathematik strenger bewiesen] der mechanischen Wärmetheorie

$$p = \frac{nmc^2}{3v}, \quad \ldots \ldots \quad (11)$$

wonach ebenfalls $\frac{p}{P} = \frac{\frac{nmc^2}{3v}}{\frac{NMC^2}{3V}} = \frac{nV \cdot \frac{mc^2}{2}}{Nv \cdot \frac{MC^2}{2}}$.

Für die angeführte wichtige Grundgleichung (11), welche den Zusammenhang zwischen Anzahl n, Masse m und Geschwindigkeit c der im Volum v enthaltenen Gasmoleküle und dem durch deren Stöße auf die Flächeneinheit ausgeübten Druck p angiebt, ist neuerdings eine allgemeingültige, aber doch elementare Ableitung erdacht worden von PFAUNDLER (*Wien. Akad. Ber.* 1871, 2. Abth., 63, 159; *Pogg.* 1871, 144, 428). Diese soll nachstehend wiedergegeben werden, da deren Verständniß, außer der Voraussetzung einiger trigonometrischen Kenntnisse, höhere Ansprüche nicht stellt, und ohnehin von der resultirenden Gleichung (11) später weiterer Gebrauch gemacht wird.

Der Beweis legt bezüglich der Gestalt des die Gasmoleküle einschließenden Gefäßes zunächst nach einander die zwei besonderen Annahmen A und B zu Grunde und geht dann zur ganz allgemeinen Voraussetzung C über.

A. *Das Gefäß ist eine Kugel.*

Am einfachsten gestaltet sich die Ableitung für eine hohle Kugel, von der natürlich angenommen wird, daß sie vollkommen glatt sei.

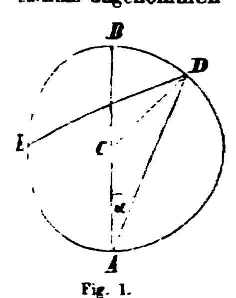


Fig. 1.

Es sei Fig. 1 ABD ein Durchschnitt der Kugel durch ihren Mittelpunct C, der *Radius* der Kugel habe die Größe R, die *Anzahl* der Moleküle betrage n, die *Masse* eines Moleküls sei m, ihre (mittlere) *Geschwindigkeit* sei c, ihr *Druck* auf die Flächeneinheit p.

a. Wir berechnen zuerst den Druck p unter der Annahme, daß alle Moleküle sich durch den Mittelpunct C bewegen. In diesem Falle sind die zwischen 2 Stößen liegenden Wegstrecken

$$= 2R.$$

Zur Zurücklegung dieses Weges ist erforderlich die Zeit

$$t = \frac{2R}{c}.$$

Die Anzahl der Stöße für die Zeiteinheit beträgt dann

$$\frac{1}{t} = \frac{c}{2R}.$$

Die Wirkung eines einzigen Stoßes wird ausgedrückt durch

$$2mc.$$

Es beträgt demnach die Wirkung von N Stößen

$$2Nmc = \frac{mc^2}{R}.$$

Demnach ist die Wirkung von n Molekülen in der Zeiteinheit

$$= \frac{nmc^2}{R}.$$

Diese Wirkung vertheilt sich auf die ganze Oberfläche vom Inhalt

$$4R^2\pi.$$

Folglich trifft es auf die Flächeneinheit die Wirkung

$$\frac{nmc^2}{4R^3\pi}.$$

Da nun $v = \frac{4R^3\pi}{3}$ = dem Volum der Kugel, so ist die Gesammtwirkung aller Stöße in der Zeiteinheit auf die Flächeneinheit, das ist der Druck:

$$p = \frac{nmc^2}{3v}.$$

b. Moleküle, welche sich nicht durch das Centrum C, sondern nach irgend einer anderen Richtung z. B. AD bewegen, können durch die Reflexionen an der Wand nie aus der Ebene, in der sie sich bewegen, herausgebracht werden, und müssen (wenn sie unterwegs nicht zusammenstoßen) stets gleich lange Wege, wie die Sehne AD zurücklegen. Es läßt sich nun leicht zeigen, daß die Gesammtwirkung sämmtlicher Stöße eines solchen Moleküls eben so groß ist, wie die eines durch den Mittelpunct gehenden. Der Weg zwischen zwei Stößen beträgt

$$2R \cos \alpha.$$

Die Zeit zwischen zwei Stößen beträgt

$$t^1 = \frac{2R \cos \alpha}{c}.$$

Die Anzahl der Stöße in der Zeiteinheit

$$N^1 = \frac{1}{t^1} = \frac{c}{2R \cos \alpha}.$$

Die Wirkung eines Stoßes ist gleich der senkrechten Componente

$$= 2mc \,.\, \cos \alpha.$$

Folglich ist die Wirkung in der Zeiteinheit

$$= \frac{2mc^2 \cos \alpha}{2R \cos \alpha} = \frac{mc^2}{R}.$$

Diese Wirkung $\frac{mc^2}{R}$ wurde früher ebenfalls für die in der Zeiteinheit erfolgenden Stöße eines durch den Mittelpunct gehenden Moleküls gefunden. Es ist demnach unabhängig von der Richtung der Stöße

$$p = \frac{nmc^2}{3v}.$$

Wird durch Zusammenstöße der Moleküle untereinander ihre Richtung geändert, so kann, da von vornherein keiner der verschiedenen Richtungen und keinem der Oberflächentheile eine bevorzugte Stellung zukommt, hiedurch bei der großen Anzahl der Moleküle und Stöße in meßbarer Zeit keine bleibende Störung im Druck auf verschiedene Stellen hervorgehen. (Verminderung der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung durch nicht centrale Stöße muß durch eine Vermehrung derselben bei andern Molekülen compensirt werden, wie Clausius zuerst ausgeführt hat). Ebenso ist einzusehen, daß eine vorhandene Rauhigkeit der inneren Oberfläche wohl unzählige Einzelabweichungen von der angenommenen regelmäßigen Reflexion, nicht aber eine Aenderung im Gesammtresultate zur Folge haben kann, da angenommen werden muß, daß die Abweichungen nach verschiedenen Richtungen gleich oft vorkommen und sich demnach compensiren.

Eine Aenderung im Gesammtresultate könnte am ehesten bei regelmäßig geformten Körpern mit ganz glatten Wänden vermuthet werden, welche durch ihren Bau Reflexionen nach gewissen Richtungen zu begünstigen scheinen, oder welche in ihrer Form von der Kugelgestalt am meisten abweichen (langgestreckte Räume). Wir wollen deshalb die Betrachtung auf solche Gefäße, und zwar zunächst auf den Würfel, übertragen.

B. *Das Gefäß ist ein Würfel.*

Im Würfel können vorkommen:

a. Bewegungen parallel mit je zwei Flächenpaaren, also senkrecht auf ein Flächenpaar.

b. Bewegungen, deren jede nur mit Einem Flächenpaar parallel ist.

c. Bewegungen, welche mit keiner Fläche parallel sind.

Der Nachweis der Gültigkeit des Druckgesetzes für den letzten allgemeinen Fall würde die Betrachtung der besonderen Fälle a und b eigentlich überflüssig machen. Des leichteren Verständnisses wegen sollen aber alle drei Fälle nach einander behandelt werden.

a. Die Bewegungen erfolgen senkrecht auf ein Flächenpaar. Da keine der Würfelflächen vor der anderen etwas Unterscheidendes haben kann, so muß angenommen werden, daß im Durchschnitt zwischen je zwei Flächen der *dritte* Theil der n Moleküle in Bewegung ist.

Ist die Seitenlänge des Würfels a, so ist die Wegstrecke zwischen 2 Stößen ebenfalls . . . . $= a$

die dazu nöthige Zeit ist . . . . $= \frac{a}{c}$

also die Anzahl der Stöße per Zeiteinheit . . . . $= \frac{c}{a}$

die Wirkung eines Stoßes . . . . $= 2mc$

die Wirkung der Stöße eines Moleküls in der Zeiteinheit . . $= \frac{2mc^2}{a}$

die Wirkung der Stöße von $\frac{n}{3}$ Molekülen in der Zeiteinheit $= \frac{2nmc^2}{3a}$

diese Wirkung vertheilt sich auf zwei Flächen vom Gesammtinhalt $2a^2$, folglich ist die auf die Flächeneinheit berechnete Wirkung, d. i. der Druck,

$$p = \frac{2nmc^2}{3a.2a^2} = \frac{nmc^2}{3a^3} = \frac{nmc^2}{3v}.$$

b. Die Bewegungen erfolgen parallel mit nur einem Flächenpaar, treffen mithin die beiden andern unter schiefen Richtungen.

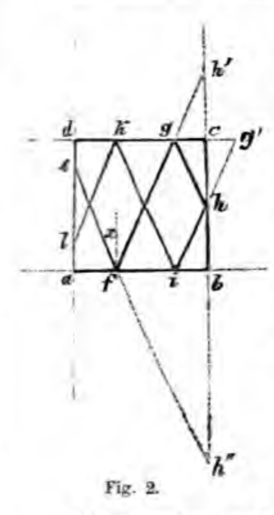


Fig. 2.

Es seien Fig. 2 ab, bc, cd, da die Projectionen der vier Würfelflächen, auf welche die Stöße erfolgen, auf die Ebene des Papiers, also $abcd$ die Fläche, mit der die Bewegungen parallel laufen.

Irgend ein Molekül beginne bei e seinen Weg über die Puncte f, g, h, i, k, l, wobei es die Flächen ab und cd unter dem Einfallswinkel α, die andern demgemäß unter $90-\alpha$ treffe. Da $gh = gh'$, $fh'' = fh'$, so ist der gebrochene Weg von e über f und g nach h gleich dem directen von e nach h''. Ebenso ist der gebrochene Weg ghi gleich dem directen $ig' = ki$. Man erhält daher für die gesammte Wegstrecke, die ein Molekül zwischen den Stößen auf die gegenüberliegenden Wände ad und bc zurücklegt, die Länge $\frac{a}{\sin\alpha}$, für die Wegstrecke zwischen ab und cd die Länge $\frac{a}{\cos\alpha}$. Diese Längen sind durch den Winkel α vollständig bestimmt und unabhängig von der Anzahl der dazwischen erfolgenden Reflexionen an den Seitenwänden.

Die Berechnung des Druckes stellt sich nun nach folgendem Schema:

	Bewegungen zwischen ad und bc	Bewegungen zwischen ab und cd
Weglängen	$\frac{a}{\sin\alpha}$	$\frac{a}{\cos\alpha}$
Zeit zwischen zwei Stößen	$\frac{a}{c\sin\alpha}$	$\frac{a}{c\cos\alpha}$
Anzahl der Stöße in der Zeiteinheit . . .	$\frac{c\sin\alpha}{a}$	$\frac{c\cos\alpha}{a}$
Senkrechte Componente des Stoßes	$2mc\sin\alpha$	$2mc\cos\alpha$
Wirkung der Stöße Eines Moleküls in der Zeiteinheit	$\frac{2mc^2\sin^2\alpha}{a}$	$\frac{2mc^2\cos^2\alpha}{a}$

Die Wirkung sämmtlicher Stöße, die Ein Molekül in der Zeiteinheit auf alle vier Flächen ausübt, ist demnach

$$= \frac{2mc^2}{a}(\sin^2\alpha + \cos^2\alpha) = \frac{2mc^2}{a}.$$

Von allen Molekülen, die in der Anzahl n sich im Würfel befinden, gelangen (im Durchschnitt) nur $^2/_3$ zum Stoße auf die beiden Flächenpaare. Dies könnte auf den ersten Blick unrichtig erscheinen, da die Anzahl der zu $abcd$ parallel gehenden Moleküle nur Ein Drittel von n beträgt. Man beachte aber, daß, wenn wir die Flächenpaare mit A, A', B, B', C, C' bezeichnen

$^1/_3 n$ Moleküle stoßen auf A, A', B, B' — —
$^1/_3 n$ „ „ „ A, A' — — C, C'
$^1/_3 n$ „ „ „ — — B, B', C, C';

die Wirkung in Bezug auf zwei Flächenpaare, z. B. A, A' und B, B', ist dann eben so groß, als bewegten sich $^2/_3 n$ zwischen diesen Flächen allein. Es ist demnach d[illegible] [illegible]kung dieser $\frac{2n}{3}$ Moleküle auf die vier Flächen vom Inhalt $4a^2$

$$= \frac{2n}{3} \cdot \frac{2mc^2}{a} = \frac{4nmc^2}{3a},$$

also auf die Flächeneinheit ein Druck

$$p = \frac{4nmc^2}{3a.4a^2} = \frac{nmc^2}{3v}.$$

[illegible]h dieser Rechnung könnte es scheinen, als ob zwar wohl der Gesammtdruck [illegible]berfläche dem aus der Gleichung folgenden gleichkommen müsse, dagegen

der einzelne Druck auf die eine oder andere Wand größer oder kleiner sein könnte, da die Ausdrücke $\frac{2mc^2 \sin^2 \alpha}{a}$ und $\frac{2mc^2 \cos^2 \alpha}{a}$ ungleich sind.

Man muß aber bedenken, daß die Verschiedenheit, wie sie bei der Beachtung von nur einem Molekül unzweifelhaft hervortritt, bei dem Zusammenwirken vieler wieder verschwinden muß, weil dann Reflexionen unter dem Winkel α eben so oft für die eine wie für die andere Fläche wiederkehren müssen. Die Factoren $\sin^2 \alpha$ und $\cos^2 \alpha$ kommen deshalb für jede der Flächen in gleicher Anzahl vor und compensiren sich daher jedesmal zu 1. Man könnte auch von vornherein die Wirkung von zwei symmetrisch bewegten Molekülen (d. i. von zwei solchen, welche zwei Nachbarflächen unter denselben Winkeln α treffen,) zusammen in Rechnung bringen und fände so ihre Wirkung auf die früher genannten Flächenpaare:

$$\text{Wirkung zweier Moleküle in der Zeiteinheit:}\quad \overbrace{\left\{\begin{matrix}\frac{2mc^2\cos^2\alpha}{a} + \\ \frac{2mc^2\sin^2\alpha}{a}\end{matrix}\right\}}^{ad \text{ und } bc} \cdot\cdot \overbrace{\left\{\begin{matrix}\frac{2mc^2\sin^2\alpha}{a} + \\ \frac{2mc^2\cos^2\alpha}{a}\end{matrix}\right\}}^{ab \text{ und } cd} = \frac{2mc^2}{a} \cdots\cdot \frac{2mc^2}{a}.$$

Wirkung der Moleküle auf alle vier Flächen $= \frac{4mc^2}{a}$. Trifft auf $\frac{2n}{3}$ Moleküle $\frac{4nmc^2}{a}$, also ebensoviel, wie früher gefunden wurde.

c. Allgemeiner Fall: Die Stöße gehen schief gegen alle Wände.

Vor Allem muß auch hier eingesehen werden, daß die Wegstrecken zwischen zwei Stößen auf gegenüberliegende Wände nur abhängen vom Reflexionswinkel, nicht aber von der Anzahl der dazwischen erfolgenden Stöße auf die anderen Wände. Man beachte zu diesem Zwecke die Fig. 3.

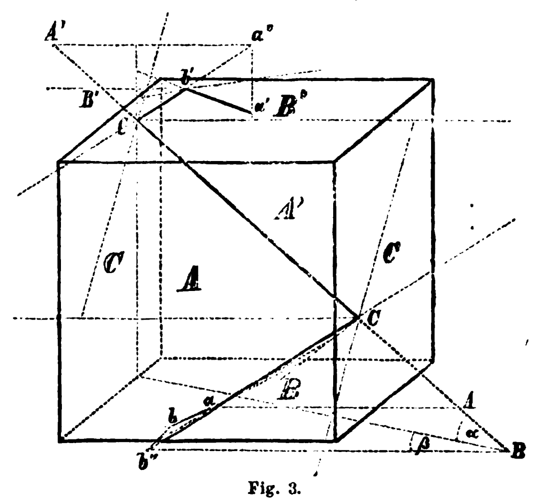


Fig. 3.

Die gebrochene Linie $baCC'b'a'$ zeigt den Weg, den irgend ein Molekül zwischen den 6 Wänden zurücklegt. Die Construction dieser Linien in der perspectivischen Zeichnung und die dazu nöthigen Hilfslinien brauchen keine nähere Erklärung. Berücksichtigt man, daß

$ab = ab''$ und $Cb'' = CB$,

daß ferner

$a'b' = a''b'$ und $a''c' = A'C'$,

so sieht man ein, daß der gebrochene Weg von a über C, C', b' bis a' gleich ist dem geraden Wege von A bis A', wobei A und A' die Durchschnittspuncte der verlängerten Geraden CC' mit den Ebenen A und A' sind. Ebenso ist die gebrochene Linie von b über a, C, C' bis b' ebenso lang, wie die gerade Verbindung von B mit B', welche Puncte wiederum die Durchschnittspuncte der verlängerten CC' mit den Ebenen B und B' sind. Der wirklich zurückgelegte Weg eines Moleküls zwischen zwei gegenüberstehenden Wänden ist also stets gleich der directen geraden Verbindungslinie, welche unter dem nämlichen Einfallswinkel zwischen den beiden entsprechend verlängerten Ebenen gezogen werden kann.

Mit Hilfe dieses Satzes ist es nun leicht, die zurückgelegten Wege zu berechnen. Es sei der Winkel, den die Linie CC' mit der Horizontalebene B bildet $= \alpha$, der Winkel, den die Projection von CC' auf die Horizontalebene mit der Ebene A einschließt $= \beta$, so erhält man für die Berechnung des Druckes folgendes Schema:

	Von C bis C'.	Von A bis A'.	Von B bis B'.
Wegstrecken	$\frac{a}{\cos\alpha\cos\beta}$	$\frac{a}{\cos\alpha\sin\beta}$	$\frac{a}{\sin\alpha}$
Zeit zwischen zwei Stößen	$\frac{a}{c\cos\alpha\cos\beta}$	$\frac{a}{c\cos\alpha\sin\beta}$	$\frac{a}{c\sin\alpha}$
Anzahl der Stöße in d. Zeiteinheit	$\frac{c\cos\alpha\cos\beta}{a}$	$\frac{c\cos\alpha\sin\beta}{a}$	$\frac{c\sin\alpha}{a}$
Senkrechte Componente eines Stoßes	$2mc\,.\cos\alpha\cos\beta$	$2mc\cos\alpha\sin\beta$	$2mc\sin\alpha$
Wirkung der Stöße Eines Moleküls in der Zeiteinheit	$\frac{2mc^2\cos^2\alpha\cos^2\beta}{a}$	$\frac{2mc^2\cos^2\alpha\sin^2\beta}{a}$	$\frac{2mc^2\sin^2\alpha}{a}$

Summe der Wirkungen der Stöße Eines Moleküls auf alle 6 Flächen zusammen $= \frac{2mc^2}{a}[\cos^2\alpha\cos^2\beta + \cos^2\alpha\sin^2\beta + \sin^2\alpha] = \frac{2mc^2}{a}[(\cos^2\beta + \sin^2\beta)\cos^2\alpha + \sin^2\alpha]$ $= \frac{2mc^2}{a}$. Gesammtwirkung aller n Moleküle $= \frac{2nmc^2}{a}$. Diese vertheilt sich auf die Fläche $6a^2$. Es trifft daher auf die Flächeneinheit $p = \frac{2nmc^2}{6a^3} = \frac{nmc^2}{3v}$ wie früher.

Auch hier ist leicht einzusehen, daß die ungleiche Wirkung auf die einzelnen Wände, welche aus der Betrachtung von nur Einem Molekül hervorgeht, im Gesammtresultat verschwinden muß, da die Winkel α und β für jedes der Flächenpaare gleich oft wiederkehren müssen. Es ließen sich auch hier die Wirkungen je dreier symmetrisch bewegter Moleküle zusammen berechnen und zeigen, daß sie zusammen dieselbe Wirkung äußern wie drei Moleküle, deren jedem die Durchschnittswirkung $\frac{2mc^2}{a}$ zukommt.

Es gilt also für den Würfel, wie für die Kugel, allgemein: $p = \frac{nmc^2}{3v}$.

C. *Das Gefäß hat eine beliebige Form.*

Zunächst läßt sich leicht zeigen, daß die Gleichung für alle Formen Geltung haben müsse, die sich durch Zusammensetzung von gleich großen Würfeln erhalten lassen.

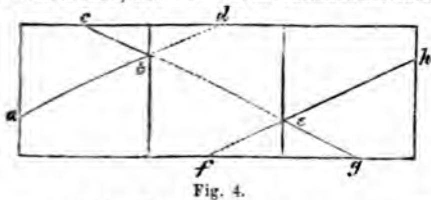
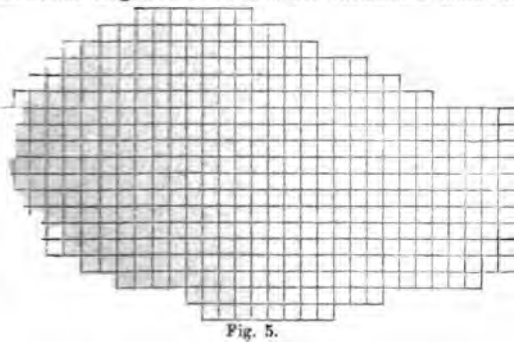


Fig. 4.

Das Prisma z. B., das sich in Fig. 4 im Durchschnitt gezeichnet findet, und welches aus drei Würfeln entstanden ist, kann auf die Flächeneinheit seiner Oberfläche keinen anderen Druck empfangen, als die drei getrennten Würfel. Nimmt man nämlich die Zwischenwände fort, so treten einfach an Stelle der Bewegungen *abc*, *febd*, *geh* die Bewegungen *ad*, *gc*, *fh*. Beide Gruppen von Bewegungen führen in Bezug auf die Außenwände in gleichen Zwischenräumen zu den gleichen Stößen in gleicher Richtung wie früher. Es muß nämlich für jede Bewegungsrichtung, z. B. *ab*, jenseits der Zwischenwand eine symmetrisch liegende *eb* ebenso oft vorhanden sein. Einzelabweichungen werden auch hier im Gesammtresultate ausgeglichen. Setzt man nun viele kleine Würfel zusammen, so kann man sich jeder beliebigen unregelmäßigen Form, z. B. Fig. 5, beliebig weit nähern. Für eine Form, welche der Form eines solchen Würfelaggregats gleich kommt, muß daher die abgeleitete Gleichung ebenfalls Geltung haben. Die unregelmäßige Form nun, welche durch Umschreibung eines solchen Würfelaggregats ent-


Fig. 5.

steht, unterscheidet sich dann von dieser nur durch die minder große Rauhigkeit der Oberfläche.

Räumt man überhaupt die Richtigkeit der Annahme ein, daß die Anwesenheit unzähliger kleiner Unebenheiten auf der Oberfläche der regelmäßigen Körper, z. B. der Kugel, am Endresultat der Stöße im Ganzen nichts ändert, weil die dadurch nach entgegengesetzter Seite entstehenden Abweichungen von der Reflexionsrichtung sich compensiren, so ist es auch evident, daß ein Würfelaggregat, wie das oben betrachtete, durch eine dasselbe umschreibende Hohlform ersetzt werden könne, ohne daß dadurch die Giltigkeit der Formel beeinträchtigt wird. Somit gilt für jede Form des Gefäßes:

$$p = \frac{nmc^2}{3v} \qquad (11)$$

Es läßt sich nun für das in Gleichung (10) vorkommende Verhältniß der lebendigen Kraft der Molekularbewegung ein nur von der Temperatur abhängiger Ausdruck gewinnen. Nach dem durch die Erfahrung ermittelten Gay-Lussac'schen Gesetze nimmt für Gase, bei welchen man die gegenseitige Anziehung der Moleküle zumeist vernachlässigen darf, wie für Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und deren Mischungen, bei gleichbleibendem Volum der Druck für eine Temperaturerhöhung von je 1^0 C. um 0·003665 oder $^1/_{273}$ des bei 0^0 stattfindenden Drucks zu, unabhängig von der Dichte. Man hat also, wenn p_0, p_1, p_2 die den Temperaturen t_0, t_1, t_2 zugehörigen Drucke bezeichnen,

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{p_0 + \frac{t_1}{273}\, p_0}{p_0 + \frac{t_2}{273}\, p_0} = \frac{273 + t_1}{273 + t_2} = \frac{T_1}{T_2}, \qquad (12)$$

wo also T_1 und T_2 die von -273^0 C. an gezählten Temperaturen, die s. g. *absoluten Temperaturen*, bedeuten. Die Gase werden dem vollkommenen Gaszustand, für welchen der Einfluß der gegenseitigen Anziehung der Moleküle verschwindend klein ist, näher gebracht durch Verdünnung, also dadurch, daß man die mittlere Entfernung ihrer Moleküle und hiermit die Molekularanziehung verringert. Es ist daher der Ausdehnungscoëfficient, welcher für in bedeutendem Grade verdünnte Luft übereinstimmend mit demjenigen für bedeutend verdünnte Kohlensäure $= 0{\cdot}00364166 = \frac{1}{274{\cdot}6}$ gefunden wurde (vergl. *Pogg.* 119, 390 u. 392), als der dem vollkommenen Gaszustande am meisten entsprechende zu betrachten. Hiernach wären die absoluten Temperaturen, statt von -273^0 an, richtiger von -275^0 an zu zählen. Dabei steht nach dem Mariotte'schen Gesetze der Druck im Verhältniß der Dichten oder der Anzahl $\frac{n_1}{v_1}$ und $\frac{n_2}{v_2}$ der in gleichen Volumen enthaltenen Moleküle. Wenn also für gleiche Volume des nämlichen Gases Temperatur und Molekülzahl sich ändern, so besteht nach dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Erfahrungsgesetz die Beziehung

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{n_1 v_2 T_1}{n_2 v_1 T_2}, \qquad (13)$$

d. h. *es verhalten sich die Drucke gleicher Volume des nämlichen Gases wie die Molekülzahlen in der Volumeinheit und die absoluten Temperaturen.*

Bedeuten aber für das nämliche Gas c_1 und c_2 die den absoluten Temperaturen T_1 und T_2 entsprechen Geschwindigkeiten der Moleküle, so geht Gleichung (10) auf S. 16 über in

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{n_1 v_2 \frac{mc_1^2}{2}}{n_2 v_1 \frac{mc_2^2}{2}}. \qquad (14)$$

Mithin ist nach den Gleichungen (13) und (14)

$$\frac{\frac{mc_1^2}{2}}{\frac{mc_2^2}{2}} = \frac{T_1}{T_2}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

d. h. *es verhalten sich die lebendigen Kräfte der Molekularbewegung des nämlichen Gases wie die absoluten Temperaturen.*

Daß die Temperatur eines Gases durch die mittlere lebendige Kraft der einzelnen Moleküle und nicht durch die Gesammtsumme der lebendigen Kraft der Molekularbewegung in der Volumeinheit bedingt wird, also von der Gasdichte unabhängig ist, geht auch aus dem berühmten, ursprünglich von GAY-LUSSAC angestellten und später von JOULE (*Phil. Mag.* [3] 26, 369) mit feineren Mitteln wiederholten Versuche hervor, wonach keine Temperaturänderung stattfindet, wenn ein Gasvolum sich in einen leeren Raum hinein ausdehnt. Hierbei ändert sich die Zahl der in der Raumeinheit enthaltenen Moleküle, aber im Hineinfliegen in den leeren Raum ist für die einzelnen Moleküle keine Ursache für eine Geschwindigkeitsänderung gegeben.

Gleichheit der mittleren lebendigen Kraft

der

Molekularbewegung verschiedener Gase bei gleicher Temperatur.

Noch in der jüngsten Vergangenheit wurde die Gleichheit der lebendigen Kraft der Molekularbewegung verschiedener Gase bei gleicher Temperatur als eine zwar höchstwahrscheinliche Hypothese betrachtet, deren Richtigkeit aber keineswegs erwiesen sei. Es hat dann MEES (*Deutsche Ges. Ber.* 1871, 198) sich berufen auf den von MAXWELL aus der mechanischen Gastheorie geführten Nachweis, daß in einem Gasgemische die Moleküle der verschiedenen Gase eine gleich große lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung besitzen müssen. Wenn nun auch MAXWELL (*Phil. Mag.* 1868, [4] 35, 185 bis 189; *Phil. Trans.* 1867, 1) in der späteren Abhandlung seine Entwicklungen auf nähere Voraussetzungen bezüglich der gegenseitigen Einwirkung der Massetheilchen gründet, zu deren Anerkennung man nicht genöthigt werden kann, so geht Er doch in der früheren (*Phil. Mag.* 1860, [4] 19, 22), zu gleichem Resultat führenden Ableitung über die allgemeinen Voraussetzungen der mechanischen Gastheorie nicht hinaus. Die Ableitung selbst ist auch nach dem Urtheil meines Freundes K. ZÖPPRITZ, welcher die Güte hatte, dieselbe einem eingehenderen Studium zu unterwerfen, wohl begründet. Ich gebe deshalb nachstehend den mir von ZÖPPRITZ freundlichst angefertigten kurzen Bericht über die Voraussetzungen, den Gang und die einschlägigen Ergebnisse der Maxwell'schen Beweisführung, und verweise des Näheren auf die Abhandlung selbst, da ich von einer ausführlichen Wiedergabe der mit den Hilfsmitteln der höheren Mathematik gelieferten Begründung hier abstehen zu müssen glaube.

„In Seiner ersten Abhandlung (*Phil. Mag.* 1860, [4] 19, 19) über die hanische Theorie der Gase betrachtet MAXWELL die Gasmoleküle wie te vollkommen elastische Kugeln, macht aber in der Einleitung schon auf aufmerksam, daß der Vorgang derselbe bleibt, wenn man die Mole- als Kraftcentren ansieht, deren Wirkung unmerklich ist, außer in r gewissen sehr kleinen Entfernung, wo sie dann plötzlich als eine Re-kraft von sehr großer Stärke auftrete.

MAXWELL beginnt mit dem Beweise, daß, wenn in einem solchen

Systeme von nicht nothwendig einander gleichen Molekülen alle Bewegungsrichtungen ursprünglich gleich wahrscheinlich sind, d. h. gleich oft vorkommen, daß dann auch die in Folge eines beliebigen Zusammenstoßes veränderte Bewegung nach jeder Richtung hin mit gleicher Wahrscheinlichkeit möglich ist; ein Satz, der sich dann ohne Weiteres dahin ausdehnen läßt, daß bei ursprünglich nach allen Richtungen hin gleich wahrscheinlichen Bewegungen auch nach beliebig vielen beliebigen Zusammenstößen diese gleiche Wahrscheinlichkeit aller Bewegungsrichtungen nicht aufgehoben wird. Dieser Satz liegt z. B. auch in der oben S. 16 u. f. mitgetheilten Pfaundler'schen Ableitung der Hauptgleichung der mechanischen Gastheorie zu Grunde.

Darauf wird die Frage gestellt nach der mittleren Anzahl von Molekülen, deren Geschwindigkeit zwischen gegebenen sehr engen Grenzen v und $v + \Delta v$ liegen, nachdem in dem aus unendlich vielen *gleichen* Molekülen zusammengesetzten System schon eine sehr große Zahl von Zusammenstößen stattgefunden hat. Um diese Zahl zu finden, wird noch eine zweite sehr einleuchtende Annahme hinzugefügt, nämlich daß jede gegebene Geschwindigkeit in allen Richtungen gleich wahrscheinlich ist. Das Resultat dieser Untersuchung ist, daß unter N Molekülen sich eine Anzahl

$$N_x = \frac{N}{\alpha\sqrt{\pi}} e^{-\frac{xx}{\alpha\alpha}} \Delta x$$

befindet, deren Geschwindigkeitscomponente parallel einer beliebig gewählten X-Richtung zwischen den Werthen x und $x + \Delta x$ liegt; und daß es deren

$$N_v = \frac{4\,N}{\alpha^3\sqrt{\pi}} v^2 e^{-\frac{vv}{\alpha\alpha}} \Delta v$$

giebt, deren Geschwindigkeit, abgesehen von der Richtung, zwischen v und Δv liegt. Die Bedeutung der Constante α ergiebt sich, wenn man aus letzterer Gleichung für die Zahl N_v die mittlere Geschwindigkeit eines Moleküls bestimmt. Diese wird

$$\bar{v} = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}},$$

und der mittlere Werth des Quadrats der Geschwindigkeit

$$\overline{vv} = \frac{3}{2}\alpha^2$$

ist also von $\bar{v}^2$ verschieden. Mit Ausnahme dieser zwischen Anführungszeichen gegebenen Episode ist sonst in diesem Werk unter der mittleren Geschwindigkeit c eines Moleküls *nicht* das Mittel $\bar{v}$ aus den verschiedenen Geschwindigkeiten der einzelnen Moleküle, sondern diejenige Geschwindigkeit zu verstehen, welche der mittleren lebendigen Kraft eines Moleküls (vergl. S. 15) entspricht, und die also, wenn sie allen Molekülen gleichmäßig zukäme, dieselbe gesammte lebendige Kraft der Molekularbewegung ergeben würde, wie die wirklich stattfindenden verschiedenen Geschwindigkeiten. Es ist demnach α eine der mittleren Geschwindigkeit proportionale Größe und kann als der Geschwindigkeitsmodul des Systems bezeichnet werden.

„Die obigen Ausdrücke zeigen, daß die Geschwindigkeiten unter den Molekülen nach demselben Gesetze vertheilt sind, wie die Fehler der Beobachtung nach der Theorie der Methode der kleinsten Quadrate.



„Maxwell betrachtet nun eine Combination, eine Mischung, zweier Systeme von Molekülen von verschiedenen Massen und verschiedenem Geschwindigkeitsmodul und sucht die Anzahl der Paare von *verschiedenen* Molekülen, deren *relative* Geschwindigkeiten zwischen gegebenen Grenzen liegen. Ist der Geschwindigkeitsmodul des zweiten Systems β, die Anzahl seiner Moleküle N_1, so findet sich die besagte Zahl, wenn man sich auf die Geschwindigkeit parallel einer Grundrichtung beschränkt und die relative Geschwindigkeit zwischen den Grenzen u und $u + \varDelta u$ betrachtet

$$n = \frac{NN_1}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2}\sqrt{\pi}} e^{-\frac{uu}{\alpha\alpha + \beta\beta}} \varDelta u.$$

Dieser Ausdruck, welcher mit dem für N_x im isolirten ersten System zusammenfällt, wenn man α statt $\sqrt{\alpha^2 + \beta^2}$ und N statt NN_1 setzt, sowie u mit x vertauscht, zeigt, daß die *relativen* Geschwindigkeiten in einem solchen *Doppel*systeme nach demselben Gesetze vertheilt sind, wie die absoluten in einem einheitlichen.

„Diese Sätze, zunächst nur für einen unbegrenzten Raum bewiesen, gelten wie die folgenden ebensowohl für in Gefäßen (vergl. die betreffende Beweisführung von Pfaundler, S. 16 bis 22) mit absolut elastischen Wänden eingeschlossene Systeme.

„Die eben bestimmte relative Geschwindigkeit kommt aber gerade bei den Zusammenstößen in Betracht, welche zwischen je zwei, verschiedenen Systemen angehörigen, Molekülen stattfinden. Da der Modul der relativen Geschwindigkeit $= \sqrt{\alpha^2 + \beta^2}$, so muß, wenn wir die mittleren Geschwindigkeiten eines Moleküls P im ersten System $= p$, eines Moleküls Q im zweiten System $= q$ nennen, auch die mittlere *relative* Geschwindigkeit der Moleküle P und $Q = \sqrt{p^2 + q^2}$ sein, d. h. man findet die relative Geschwindigkeit, indem man aus p und q als Katheten ein rechtwinkliges Dreieck construirt, als Hypotenuse des letzteren. Denkt man sich in A das Molekül von der Masse P, in B das Molekül Q und ist G der Schwerpunct beider, so sieht man, daß während die zwei Moleküle P und Q die Wege p und q zurücklegen, ihr Schwerpunct den Weg GO zurücklegt. Es ist

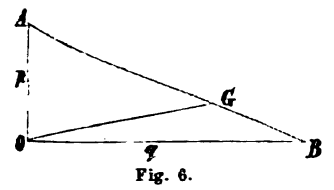


Fig. 6.

$$AB = \sqrt{p^2 + q^2};\ AG = \frac{Q}{P + Q}\sqrt{p^2 + q^2};\ BG = \frac{P}{P + Q}\sqrt{p^2 + q^2};$$

$$OG = \frac{\sqrt{P^2p^2 + Q^2q^2}}{P + Q}.$$

Um den Effect eines Stoßes zwischen zwei Molekülen P und Q, deren Schwerpunct sich mit der Geschwindigkeit GO bewegt und die eine relative Geschwindigkeit $\sqrt{p^2 + q^2}$ haben, zu finden, bedenke man, daß die Bewegung des Schwerpuncts durch den Stoß nicht verändert wird, sie bleibt OG. Der Stoß kommt dadurch zu Stande, daß die Moleküle P und Q sich mit Geschwindigkeiten AG und BG in einer auf OG senkrechten Richtung auf einander zu bewegen und dann im Schwerpunct, der sich

unterdessen bis O fortbewegt hat, zusammenstoßen. Durch einen solchen Stoß werden, da sich die Geschwindigkeiten der stoßenden Körper hier umgekehrt wie ihre Massen verhalten, die Componenten der Stoßgeschwindigkeiten gerade umgekehrt, so daß sie nun die Richtungen GP und GQ haben. Combinirt man sie wieder mit der unverändert gebliebenen Geschwindigkeit OG des Schwerpuncts, so findet man GP' und GQ' als Richtungen der beiden Moleküle nach dem Stoße, und $p_1 = GP' = PO$, $q_1 = GQ' = QO$ als Werthe der absoluten Geschwindigkeiten nach dem Stoße.

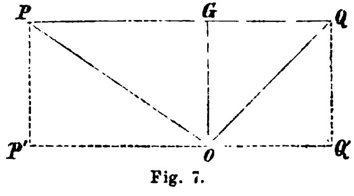


Fig. 7.

Nun ergiebt sich aus den vorher gefundenen Werthen von OG und von $PG = AG$, $QG = BG$

$$p_1 = PO = \frac{\sqrt{Q^2 (p^2 + q^2) + P^2p^2 + Q^2q^2}}{P + Q}$$

$$q_1 = QO = \frac{\sqrt{P^2 (p^2 + q^2) + P^2p^2 + Q^2q^2}}{P + Q},$$

wonach $Pp_1^2 - Qq_1^2 = \left(\frac{P - Q}{P + Q}\right)^2 (Pp^2 - Qq^2)$. Daraus folgt, daß die Differenz der lebendigen Kräfte der Moleküle P und Q, welche vor dem Stoße $Pp^2 - Qq^2$ ist, durch einen solchen verkleinert wird, indem sie sich durch den Faktor $\left(\frac{P - Q}{P + Q}\right)^2$, der stets ein ächter Bruch ist, multiplicirt; wenn z. B. $P = 2Q$ ist, so wird der Faktor $= \frac{1}{9}$. Bei vielen Stößen muß daher die Differenz unendlich klein werden. Da die *mittlere* lebendige Kraft der Moleküle des ersten Systems

$$L_1 = P\overline{vv} = \frac{3}{2}Pa^2 = \frac{3\pi}{8}Pp^2$$

und des zweiten

$$L_2 = Q\overline{v_1v_1} = \frac{3}{2}Q\beta^2 = \frac{3\pi}{8}Qq^2,$$

so verschwindet $L_1 - L_2$ zugleich mit $Pp^2 - Qq^2$, *so daß also nach hinlänglich vielen Stößen, in Wirklichkeit schon in einer äußerst kurzen Zeit, die Moleküle beider Art im Gemenge dieselben mittleren lebendigen Kräfte haben.*"

Was hier zunächst für ein Gemenge zweier verschiedener Gase erwiesen wurde, ist aber folgerichtig in seiner Gültigkeit ebenso auf die Mischungen mehrerer Gase auszudehnen. *Mithin fordert die mechanische Gastheorie die Gleichheit der mittleren lebendigen Kraft der Molekularbewegung aller Bestandtheile einer Gasmischung.*

Beim Mischen verschiedener nicht aufeinander einwirkender Gase von gleicher Temperatur bleibt aber diese Temperatur unverändert, unabhängig von dem Mengenverhältniß der gemischten Gase und ihren Volumen. Ist hierbei der Druck der zu mischenden Gase der gleiche und das Volum der Mischung gleich der Summe der Volume der Bestandtheile, so ändert sich auch der Druck nicht. Hieraus geht hervor, daß, wenn überhaupt eine Uebertragung von lebendiger Kraft von einem Gase auf das andere

stattfände, der Verlust des einen Gases an lebendiger Kraft der Molekularbewegung nur in Form von Molekularbewegung auf das andere Gas übergegangen sein könnte, NAUMANN (*Ann. Pharm.* 1870, Suppl. 7, 346), da gemäß den Gleichungen (10) oder (11) auf S. 16 der Druck von der gesammten lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung aller Moleküle, bei einer Mischung zweier Gase also von $\frac{n_1 m_1 v_1^2}{2} + \frac{n_2 m_2 v_2^2}{2}$ abhängt. Die nachkommende Erwägung folgt NAUMANN (*Deutsche Ges. Ber.* 1870, 865). Nun steht nach der mechanischen Wärmetheorie die lebendige Kraft der Molekularbewegung zu der gesammten in einem Gase enthaltenen lebendigen Kraft in einem für dasselbe Gas bei allen Temperaturen constanten Verhältniß. CLAUSIUS (*Pogg.* 1857, 100, 355, 377; *Abhandlungssamml.* 2, 232, 256). Dieses Verhältniß ist aber im Allgemeinen für verschiedene Gase verschieden und nur in dem besonderen Falle gleichatomiger Moleküle dasselbe, wie außer theoretischen Gründen auch die bezüglich der specifischen Wärme vorliegenden Beobachtungen zeigen. CLAUSIUS (*a. a. O.*). NAUMANN (*Ann. Pharm.* 1867, 142, 265). BUDDE (*Deutsche Ges. Ber.* 1870, 726). Vergl. auch den späteren Abschnitt über specifische Wärme der Gase. Es kann mithin im Allgemeinen lebendige Kraft der Molekularbewegung nicht von einem Gase auf das andere übertragen werden, ohne daß zugleich in den Gasen enthaltene anderweitige lebendige Kraft in solche für Molekularbewegung oder umgekehrt umgewandelt, also Druckänderungen beim Mischen erzeugt würden, die im Widerspruch mit den Ergebnissen der Erfahrung stehen. Da nun gemäß dem oben S. 26 aus der mechanischen Gastheorie abgeleiteten Satz ein Ausgleich stattfinden müßte im Falle einer verschiedenen mittleren lebendigen Kraft der Molekularbewegung bei gleicher Temperatur, so folgt zunächst unmittelbar für ungleichatomige Gase gleiche mittlere lebendige Kraft der Molekularbewegung bei gleicher Temperatur. Dieselbe ergiebt sich aber dann auch für Gase von gleicher Atomzahl im Molekül, denn wenn bei gleicher Temperatur die mittleren lebendigen Kräfte der Molekularbewegung z. B. für den zweiatomigen Wasserstoff und die dreiatomige Kohlensäure einerseits gleich sein müssen und andererseits ebenfalls für den zweiatomigen Sauerstoff und die dreiatomige Kohlensäure, so hat der zweiatomige Sauerstoff bei gleicher Temperatur dieselbe mittlere lebendige Kraft der Molekularbewegung wie der gleichfalls zweiatomige Wasserstoff. Es ist also ganz allgemein bei derselben Temperatur t_1 oder derselben absoluten Temperatur T_1 für verschiedene Gase von den Molekülmassen m und M und den der Temperatur T_1 entsprechenden Molekülgeschwindigkeiten c_1 und C_1

$$\frac{mc_1^2}{2} = \frac{MC_1^2}{2}, \quad \quad (16)$$

d. h. *bei gleicher Temperatur sind die mittleren lebendigen Kräfte der* [illegible]*kularbewegung verschiedener Gase gleich groß.*

Bestätigt wird dieser Satz auch durch die Erfahrung, daß gemischte [illegible] in demselben Verhältniß diffundiren, wie die Bestandtheile der Mi[illegible]ng einzel für sich. Danach kann die Molekulargeschwindigkeit und [illegible]t auch die lebendige Kraft der Molekularbewegung der einzelnen Gase [illegible]h das Mischen keine Aenderung erlitten haben und muß folglich, gemäß [illegible]axwell'schen Satz auf S. 26, schon vor der Mischung gleiche mittlere

lebendige Kraft der Molekularbewegung bei den verschiedenen Gasen bestanden haben.

Die gegen diese, nach obiger anderweitiger Beweisführung übrigens entbehrliche Berufung auf die Diffusionserscheinungen der Gase zunächst vorgebrachten Einwände von THOMSEN (*Deutsche Ges. Ber.* 1870, 829) sind widerlegt von NAUMANN (*daselbst* 1870, 864), und die Haltlosigkeit einer ihr gegenüber besonders ersonnenen Diffusionstheorie von THOMSEN (*daselbst* 1870, 954), welche den aus den Diffusionserscheinungen gezogenen Schluß als einen nicht unbedingt nothwendigen erweisen sollte, von LOTHAR MEYER (*daselbst* 1871, 28) und MEES (*daselbst* 1871, 272) dargethan worden.

Setzt man in die früher auf S. 23 erhaltene Gleichung (15)

$$\frac{\frac{mc_1^2}{2}}{\frac{mc_2^2}{2}} = \frac{T_1}{T_2}$$

für $\frac{mc_1^2}{2}$ nach vorstehender Gleichung (16) den Werth $\frac{MC_1^2}{2}$, so hat man

$$\frac{\frac{MC_1^2}{2}}{\frac{mc_2^2}{2}} = \frac{T_1}{T_2}, \qquad (17)$$

d. h. *ganz allgemein verhalten sich auch für verschiedene Gase die mittleren lebendigen Kräfte der Molekularbewegung wie die absoluten Temperaturen.*

Das Avogadro'sche Gesetz.

Setzt man in die auf S. 16 erhaltene, das Druckverhältniß verschiedener Gase durch Molekülzahl, Volum und mittlere lebendige Kraft der Molekularbewegung ausdrückende Gleichung

$$\frac{p}{P} = \frac{nV\frac{mc^2}{2}}{Nv\frac{MC^2}{2}}$$

gemäß dem Schlußergebniß des vorstehenden Abschnitts für das Verhältniß der lebendigen Kräfte das Verhältniß der absoluten Temperaturen also

$$\frac{\frac{mc^2}{2}}{\frac{MC^2}{2}} = \frac{T_1}{T_2},$$

wo T_1 die dem Gase mit den Molekülen von der Masse m und T_2 die dem Gase mit den Molekülen von der Masse M zukommende absolute Temperatur bezeichnet, so hat man

$$\frac{p}{P} = \frac{nVT_1}{NvT_2} = \frac{n_1T_1}{N_1T_2}, \qquad (18)$$

d. h. *die Drucke verschiedener Gase verhalten sich wie die Molekülzahlen und absoluten Temperaturen und umgekehrt wie die Gasvolume,* oder *die*

Drucke beliebiger Gase verhalten sich wie die Anzahl der Moleküle in der Volumeinheit und wie die absoluten Temperaturen.

Setzt man nun in vorstehender Gleichung

$$p = P,\ T_1 = T_2,\ v = V,$$

so ist

$$1 = \frac{n}{N}, \text{ folglich } n = N, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

d. h. *bei gleichem Druck und gleicher Temperatur enthalten gleiche Volume verschiedener Gase eine gleiche Anzahl von Molekülen.*

Es ist dies das *Avogadro'sche Gesetz*, eine der Hauptgrundlagen der heutigen wissenschaftlichen Chemie.

Vorstehender Satz wurde zuerst als „nächstliegende und, wie es scheine, einzig zulässige Hypothese" aufgestellt von A. Avogadro. Siehe Lothar Meyer (*Die modernen Theorien der Chemie* 1864, 20). Nach der in den vorausgegangenen Entwicklungen gegebenen Ableitung darf man denselben nunmehr als ein Gesetz bezeichnen, dessen Giltigkeit eine durchgreifende sein muß. Dem entsprechend ist auch keine einzige Ausnahme erwiesen. Da, wo man solche finden zu können wähnte, hat sich stets bei näherer Untersuchung ergeben, daß man von falschen Voraussetzungen bezüglich der Beschaffenheit der Moleküle ausgegangen war, welche von bekannten Grundstoffen gebildet wurden. Vergl. die Abschnitte über Dichte der Gase, insbesondere über sogenannte abnorme Dampfdichte und über Dissociation.

Ableitung des Molekulargewichts

aus der Dichte in Gasform; darauf fussende Atomgewichte eines Theils der Elemente.

Da nach dem Avogadro'schen Gesetz gleiche Volume verschiedener Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur eine gleiche Anzahl n von Molekülen enthalten, so giebt das Verhältniß der Gewichte G_1 und G_2 gleicher Volume verschiedener Gase unter gleichen Umständen zugleich das Verhältniß der Gewichte M_1 und M_2 der einzelnen Moleküle. Das Gewichtsverhältniß gleicher Volume verschiedener Gase wird aber auch durch die specifischen Gewichte s_1 und s_2 ausgedrückt, welche angeben, wieviel Mal so viel ein gewisses Volum eines Gases wiegt, als ein gleiches Volum Luft unter denselben Umständen. Es besteht die Beziehung

$$\frac{G_1}{G_2} = \frac{\frac{G_1}{n}}{\frac{G_2}{n}} = \frac{M_1}{M_2}, \text{ wonach } \frac{M_2}{s_2} = \frac{M_1}{s_1} = \frac{M}{s}, \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

d. h. *der Quotient $\frac{M}{s}$ des Molekulargewichts durch das specifische Gewicht ist eine für alle Gase gleiche Größe.*

Aus (20) folgt $M_2 = \frac{M}{s} \cdot s_2$.

Um also das *Molekulargewicht* eines Körpers aus seinem specifischen Gewicht abzuleiten, hat man letzteres mit dem constanten, ein für alle Mal durch genaue Feststellung sowohl des specifischen Gewichts als des Molekulargewichts irgend eines Gases zu ermittelnden Quotienten $\frac{M}{s}$ zu multipliciren.

Nach den einerseits für die specifischen Gewichte und andererseits für die Molekulargewichte üblichen Einheiten ist leider der Quotient $\frac{M}{s}$ nicht gleich der Einheit, nicht $= 1$. Es würden sonst in höchst bequemer Weise die das specifische Gewicht in Gasform bezeichnenden Zahlen zugleich auch die Molekulargewichte ausdrücken.

Zur Bestimmung der *Atomgewichte* der Elemente ermittelt man dann die geringsten Mengen derselben, welche in einem Molekül ihrer gasförmigen Verbindungen enthalten sind. Man hat danach die Gewißheit, daß das betreffende Atomgewicht keinenfalls größer als die so gefundene Zahl sein kann, während die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, daß durch weitere Untersuchungen noch Verbindungen aufgefunden werden könnten, welche im Molekül nur einen einfachen Bruchtheil der als Atomgewicht vorläufig festgestellten Menge ergeben.

Zur Bestimmung des Atomgewichts eines Elements ist außer der Ermittelung der Molekulargewichte gasförmiger Verbindungen desselben auch noch die Feststellung des Gewichtsverhältnisses erforderlich, in welchem das betreffende Element in diesen Verbindungen mit anderen Elementen vereinigt ist. Es geschieht dies durch chemische Analysen und Synthesen.

Für die Verhältnißzahlen der Atomgewichte der Elemente hat man das Atomgewicht des Wasserstoffs gleich der Einheit, H = 1, gesetzt, weil dieser Körper erfahrungsmäßig das kleinste Atomgewicht besitzt.

Nach chemischen Untersuchungen vereinigt sich nun 1 Atom, d. i. 1 Gewichtstheil Wasserstoff mit 35·46 Gewichtstheilen Chlor zu 36·46 Gewichtstheilen der gasförmigen Verbindung Chlorwasserstoff von dem specifischen Gewicht $s = 1{\cdot}264$. Nimmt man an, wie dies aus weiter unten ersichtlichen chemischen Gründen wirklich geschieht, daß diese Gewichtsmenge 36·46 das Molekül des Chlorwasserstoffs ausdrücke, so ist der vorhin erwähnte constante Quotient $\frac{M}{s} = \frac{36{\cdot}46}{1{\cdot}264} = 28{\cdot}84$. Nun ist das specifische Gewicht des Wasserstoffs $= 0{\cdot}0692$ gefunden worden. — Demnach berechnet sich das Molekulargewicht des Wasserstoffs $M_h = \frac{M}{s} s_h = 28{\cdot}84 \,.\, 0{\cdot}0692 = 1{\cdot}995$. Da diese Zahl nur sehr wenig von 2, von dem Doppelten des Atomgewichts des Wasserstoffs, abweicht und Bruchtheile von Atomen nicht zulässig sind, so ist das Molekulargewicht des Wasserstoffs = 2 zu setzen, und die nur 0·25 Proc. betragende Abweichung auf Rechnung von Versuchsfehlern zu schreiben, welche besonders der Bestimmung der zur Ableitung des Quotienten $\frac{M}{s}$ benutzten Dichte des Chlorwasserstoffs anhaften. Hiernach und nach der genauer bestimmten Dichte des Wasserstoffs ergiebt sich nun mit etwas größerer Sicherheit $\frac{M}{s} = \frac{2}{0{\cdot}0692} = 28{\cdot}9$. Indessen ist die Dichte des Wasserstoffs immerhin nicht mit dersel-

ben Zuverlässigkeit bestimmt, wie z. B. diejenige des dichteren Sauerstoffs. Man erhält daher den Quotienten $\frac{M}{s}$ noch genauer aus der Dichte 1·10563 und dem Molekulargewicht des Sauerstoffs. Der annähernde Quotient $\frac{M}{s} = 28{\cdot}9$ ergiebt das Molekulargewicht des Sauerstoffs $M_o = 28{\cdot}9 \,.\, 1{\cdot}10563 = 31{\cdot}97$. Da nun nach genauen chemischen Untersuchungen der Verbindungsverhältnisse des Sauerstoffs und den unten verzeichneten Dichten und Molekulargewichten sauerstoffhaltiger Verbindungen die größte in einem Molekül enthaltene Sauerstoffmenge, d. h. das Atomgewicht desselben 16 Gewichtstheile beträgt und 31·97 äußerst nahe dem doppelten gleichkommt, so ist das Molekulargewicht des Sauerstoffs = 32 zu setzen. Folglich ist

$$\frac{M}{s} = \frac{32}{1{\cdot}10563} = 28{\cdot}943.$$

Demnach findet man ganz allgemein für irgend einen Körper von dem specifischen Gewicht in Gasform oder der Dampfdichte d das *Molekulargewicht*

$$M = 28{\cdot}943 \,.\, d. \qquad (21)$$

Der Wasserstoff hat erfahrungsmäßig neben dem kleinsten Atomgewicht auch das kleinste Molekulargewicht, welche das Doppelte des ersteren beträgt. Wie man nun die Atomgewichte auf dasjenige des Wasserstoffs H = 1 bezieht, so kann man auch sagen, daß die nach vorstehender Formel berechneten Molekulargewichte auf dasjenige des Wasserstoffs $H^2 = 2$ bezogen seien.

In der folgenden Zusammenstellung sind nach der Gleichung (21) aus den in der ersten Columne stehenden Gas- oder Dampfdichten die in der zweiten Columne stehenden Molekulargewichte berechnet. In der dritten Columne sind diese Molekulargewichte gemäß den durch chemische Untersuchungen sehr genau ermittelten Mengenverhältnissen, nach welchen die Elemente sich zu Verbindungen vereinigen, corrigirt und ferner die atomistischen Molekularformeln aufgestellt, indem gemäß dem Begriff von Atom die geringste in einem Molekül der untersuchten gasförmigen Verbindungen vorkommende Menge eines Elements als das Atom desselben bezeichnet und den in den Molekularformeln stehenden Zeichen, die, wenn nicht schon aus der Columne 5, so doch aus der weiter unten folgenden Tabelle der »Atomgewichtszahlen der Elemente« ersichtliche Bedeutung beigelegt wurde.

Gasdichten, Molekulargewichte und Atomgewichte.

Untersuchte Verbindung.	Dichte, bezogen auf: Luft = 1 s*).	Wasserstoff = 2. 28·943 . s.	Molekül.	Atom.
Chlorwasserstoff . . .	1·264	36·59	HCl = 36·46	—
Wasserstoff	0·0692	2·003	H^2 = 2	H = 1
Chlor	2·44	70·62	Cl^2 = 71	Cl = 35·5
Brom	5·54	160·3	Br^2 = 159·5	Br = 80
Jod	8·716	252·3	J^2 = 254	J = 127
Wasser	0·623	18·03	H^2O = 18	—
Sauerstoff	1·1056	32·00	O^2 = 32	O = 16
Schwefelwasserstoff . .	1·177	34·06	H^2S = 34	—
Schwefeldioxyd . . .	2·216	64·07	SO^2 = 64	—
Schwefelsäureanhydrid .	2·763	79·97	SO^3 = 80	—
Schwefel	2·23	64·54	S^2 = 64	S = 32
Selen	5·68	164·7	Se^2 = 158	Se = 79
Tellur	9·08	262·8	Te^2 = 256	Te = 128
Zinkäthyl	4·259	123·2	$Zn(C^2H^5)^2$ = 123	—
Zink	—	—	—	Zn = 65
Quecksilberchlorid . .	9·8	283·6	$HgCl^2$ = 271	—
Quecksilberbromid . .	12·16	351·9	$HgBr^2$ = 360	—
Quecksilberjodid . . .	15·9	460·2	HgJ^2 = 454	—
Quecksilberdimethyl .	8·29	240·0	$Hg(CH^3)^2$ = 230	—
Quecksilberdiäthyl . .	9·97	288·5	$Hg(C^2H^5)^2$ = 258	—
Quecksilberchlorür . .	8·21	237·5	HgCl**) = 235·5	—
Quecksilberbromür . .	10·14	293·4	HgBr**) = 280	—
Quecksilber	6·976	201·8	Hg = 200	Hg = 200
Cadmium	3·94	114·0	Cd = 112	—
Ammoniak	0·589	17·04	NH^3 = 17	—
Methylamin	1·08	31·25	$NH^2(CH^3)$ = 31	—
Stickoxydul	1·527	44·14	N^2O = 44	—
Stickoxyd	1·038	30·03	NO = 30	—
Cyanwasserstoff . . .	0·935	27·06	CNH = 27	—
Stickstoff	0·9713	28·10	N^2 = 28	N = 14
Phosphorwasserstoff . .	1·18	34·15	PH^3 = 34	—
Methylphosphin . . .	1·68	48·7	$PH^2(CH^3)$ = 48	—
Phosphorchlorür . . .	4·761	137·8	PCl^3 = 137·5	—
Phosphoroxychlorid . .	5·3	153·4	$POCl^3$ = 153·5	—
Phosphor	4·42	127·9	P^4 = 124	P = 31
Arsenwasserstoff . . .	2·695	78·00	AsH^3 = 78	—

*) Die auf Luft bezogenen Dichten sind großentheils entnommen einer Zusammenstellung von Wurtz (*Dictionnaire de Chimie* 1868, 3e fasc., 463).

**) Die Dampfdichten des Quecksilberchlorürs und des Quecksilberbromürs entsprechen zwar den Formeln HgCl und AgBr, allein diese Dichten erklären sich auch bei der Annahme, daß z. B. das Molekül Hg^2Cl^2 beim Erhitzen sich in Hg und $HgCl^2$ spalte, welche Erklärung nicht abgewiesen werden kann, da das Quecksilberchlorür nach einem Versuche von Odling (*J. B.* 1864, 280) und nach einem noch überzeugenderen von Erlenmeyer (*ebendaselbst*) wenigstens ein theilweises Zerfallen in Quecksilber und Quecksilberchlorid zeigt, das man jedoch auch als eine Umsetzung auffassen kann, wenn man das Molekül des Quecksilberchlorürs nicht als Hg^2Cl^2, sondern als HgCl betrachtet, indem 2HgCl = Hg + $HgCl^2$.

Untersuchte Verbindung.	Dichte, bezogen auf: Luft = 1 s.	Wasserstoff = 2. 28·943 . s.	Molekül.	Atom.
Arsenchlorür	6·301	182·4	$AsCl^3$ = 181·5	—
Arsenjodür	16·1	465·9	AsJ^3 = 456	—
Triäthylarsen	5·61	162·4	$As(C^2H^5)^3$ = 162	—
Arsenigsäure-Methyläther *)	6·006	173·8	$As(OCH^3)^3$ = 168	—
Kakodyl, Arsenbimethyl	7·1	205·5	$As^2(CH^3)^4$ = 210	—
Arsen	10·6	306·8	As^4 = 300	As = 75
Antimonchlorür	7·8	225·7	$SbCl^3$ = 228·5	—
Triäthylstibin	7·23	209·2	$Sb(C^2H^5)^3$ = 209	—
Antimon	—	—	—	Sb = 122
Wismuthchlorid	11·38	329·4	$BiCl^3$ = 316·5	—
Wismuth	—	—	—	Bi = 210
Borchlorid	3·942	114·1	$BoCl^3$ = 117·5	—
Borbromid	8·78	254·1	$BoBr^3$ = 251	—
Borfluorid	2·3694	68·58	$BoFl^3$ = 68	—
Bortrimethyl	1·9314	55·90	$Bo(CH^3)^3$ = 56	—
Bortriäthyl	3·4006	98·42	$Bo(C^2H^5)^3$ = 98	—
Trimethylborat	3·59	103·9	$Bo(OCH^3)^3$ = 104	—
Triäthylborat	5·14	148·8	$Bo(OC^2H^5)^3$ = 146	—
Bor	—	—	—	Bo = 11
Vanadyltrichlorid	6·14	177·7	$VOCl^3$ = 173·8	—
Vanadium	—	—	—	V = 51·3
Kohlenoxyd	0·967	27·99	CO = 28	—
Kohlensäureanhydrid	1·529	44·24	CO^2 = 44	—
Sumpfgas	0·559	16·17	CH^4 = 16	—
Kohlenoxychlorid	3·399	98·37	$COCl^2$ = 99	—
Kohlenstoffchlorid	5·415	156·7	CCl^4 = 154	—
Kohlenstoffsulfid	2·645	76·54	CS^2 = 76	—
Kohlenstoff	—	—	—	C = 12
Siliciumchlorid	5·939	171·9	$SiCl^4$ = 170	—
Siliciumsesquichlorid **)	9·7	281·0	Si^2Cl^6 = 168·7	—
Siliciumfluorid	3·600	104·2	$SiFl^4$ = 104	—
Siliciumäthyl	5·13	148·5	$Si(C^2H^5)^4$ = 144	—
Disiliciumhexäthyl ***)	8·5	246·0	$Si^2(C^2H^5)^6$ = 230	—
Teträthylsilikat	7·325	212·1	$Si(OC^2H^5)^4$ = 208	—
Silicium	—	—	—	Si = 28
Zinnchlorid	9·199	266·2	$SnCl^4$ = 260	—
Stanntetráthyl	8·021	232·1	$Sn(C^2H^5)^4$ = 234	—
Stanndiäthyldimethyl	6·838	197·9	$Sn(C^2H^5)^2(CH^3)^2$ = 206	—
Stanntriäthylchlorid	8·430	244·0	$Sn(C^2H^5)^3Cl$ = 240·5	—
Stanntriäthylbromid	9·924	287·2	$Sn(C^2H^5)^3Br$ = 285	—
Stanntrimethyljodid	10·32	298·6	$Sn(CH^3)^3J$ = 290	—
Stanndiäthyldichlorid	8·710	252·8	$Sn(C^2H^5)^2Cl^2$ = 247	—
St[illegible]diäthyldibromid	11·64	336·9	$Sn(C^2H^5)^2Br^2$ = 336	—
Zi[illegible]	—	—	—	Sn = 118
Zi[illegible]oniumchlorid	8·15	235·9	$ZrCl^4$ = 331	—
Zi[illegible]um	—	—	—	Zr = 90

*) J. M. Crafts (*Zeitschr. Chem.* 1871, 324 aus *Bull. soc. chim.* 14, 99).

[illegible]) Troost u. Hautefeuille (*Compt. rend.* 1871, 73, 563; im Ausz. *Zeitschr.* [illegible]71, 332).

[illegible]) Friedel u. Ladenburg (*Deutsche Ges. Ber.* 1869, 190).

Untersuchte Verbindung.	Dichte, bezogen auf: Luft = 1 s.	Wasserstoff = 2. 28·943 . s.	Molekül.	Atom.
Titanchlorid	6·836	197·8	$TiCl^4 = 192$	—
Titan	—	—	—	Ti = 50
Osmiumsäure	8·89	257·2	$OsO^4 = 263$	—
Osmium	—	—	—	Os = 199
Chromoxychlorid . . .	5·5	159·2	$Cr^2O^2Cl^2 = 156·5$	—
Aluminiumchlorid . .	9·34	270·3	$Al^2Cl^6 = 268$	—
Aluminiumbromid . .	18·62	538.9	$Al^2Br^6 = 535$	—
Aluminiumjodid . . .	27·0	781·4	$Al^2J^6 = 817$	—
Eisenchlorid	11·39	329·6	$Fe^2Cl^6 = 325$	—

Aus den unter Zugrundlegung der mit größerer Genauigkeit ermittelten Atomgewichtsverhältnisse der Bestandtheile corrigirten Molekulargewichten läßt sich nun ein genaueres specifisches Gewicht ableiten, das sogenannte *theoretische specifische Gewicht* $s_{th} = \frac{M}{28·943}$. So ergiebt sich für das in obiger Tabelle verzeichnete Chlor das theoretische specifische Gewicht $= \frac{70·92}{28·943} = 2·4503$. Für das Schwefelsäureanhydrid fand man die Dichte = 3; hiernach wäre das Molekulargewicht = 28·94 . 3 = 86·82; diesem letzteren kann aber nur die atomistische Molekularformel SO^3 annähernd entsprechen, worin S ein Atom = 32 Gewichtstheile Schwefel und O ein Atom = 16 Gewichtstheile Sauerstoff vorstellt. Diese Formel ergiebt aber das genaue Molekulargewicht = 32 + 3 . 16 = 80 und dieses wiederum das theoretische specifische Gewicht des Schwefelsäureanhydrids $= \frac{80}{28·94} = 2·764$.

Genauigkeit der Atomgewichtszahlen.

Die Genauigkeit der Atomgewichtszahlen wird bedingt durch die synthetischen und analytischen Methoden, nach welchen das Zusammensetzungsverhältniß chemischer Verbindungen bestimmt wurde. Wie auch die Tabelle auf S. 32 ersehen läßt, sind in den chemischen Verbindungen die Elemente im Verhältniß ihrer Atomgewichte oder einfacher Vielfachen derselben enthalten. Es giebt sonach die Ermittelung des Zusammensetzungsverhältnisses chemischer Verbindungen zugleich einen ersten Anhaltspunct zur Bestimmung der Atomgewichte. Es wird deshalb zweckmäßig sein, von diesen Methoden und ihrer Leistungsfähigkeit einigermaßen eine Vorstellung zu geben durch die nachfolgenden Mittheilungen, welche vorwiegend einige Ergebnisse umfassender, von Stas (*Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen, über die Atomgewichte und ihre gegenseitigen Verhältnisse,* übersetzt von L. Aronstein, Leipzig 1867; im Ausz. *J. B.* 1867, 15), mit der größten Sorgfalt ausgeführter Untersuchungen wiedergeben.

Gegenüber dem von MARIGNAC (*J. B.* 1865, 16) erhobenen Einwand, es könnten die chemischen Verbindungen einen Ueberschuß des einen oder des anderen Bestandtheils enthalten, je nach den Bildungsbedingungen, führen die Untersuchungen von STAS zu dem zweifellosen Ergebniß, daß die Zusammensetzung der sogenannten beständigen Verbindungen nicht innerhalb enger Grenzen eine Funktion der Bedingungen namentlich der Temperatur und des Drucks ist, unter welchen sie sich bilden. Die Temperatur übte keinen Einfluß auf die Zusammensetzung des Chlorammoniums aus, ebensowenig der Druck. Jodsaures, bromsaures und chlorsaures Silber konnten in Jodsilber, Bromsilber und Chlorsilber durch schweflige Säure übergeführt werden, ohne daß eine noch so geringe Menge von Jod, Chlor, Brom und Silber frei wurde. Das Gesetz der constanten chemischen Proportionen, die der atomistischen Hypothese als experimentelle Basis dienten, muß daher nicht etwa nur als ein annäherndes, sondern als der Ausdruck einer mathematisch scharf zutreffenden Beziehung betrachtet werden, wie dies die Chemiker seit einem halben Jahrhundert angenommen haben.

Die Untersuchungen von STAS über die Atomgewichte des Silbers, des Jods, des Broms, des Chlors und des Schwefels, ausgeführt um festzustellen, ob das *Atomgewicht des Silbers* bei der Bestimmung mittels dieser verschiedenen Körper sich gleich groß ergiebt, lieferten nachfolgende Resultate, wobei alle Gewichtsangaben für den leeren Raum gelten.

	I.	II.	III.	Mittel.
Aus der Synthese des Jodsilbers und der Analyse des jodsauren Silbers	107·918	107·950	107·917	107·928
Aus der Synthese des Bromsilbers und der Analyse des bromsauren Silbers	107·905	107·937	—	107·921
Aus der Synthese des Chlorsilbers und der Analyse des chlorsauren Silbers	107·929	107·947	—	107·937
			Mittel	107·929

Die 7 Atomgewichtsbestimmungen, mit 3 verschiedenen Körpern nach von einander unabhängigen Methoden ausgeführt, geben also als allgemeinen Mittelwerth 107·929. Die Zahlen, aus welchen die Mittelwerthe abgeleitet sind, zeigen eine beinahe für alle gleich große Abweichung unter einander, welche unfehlbar von den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern herrührt. Man darf deshalb alle diese Zahlen als identisch und das Atomgewicht des Silbers als unveränderlich dasselbe betrachten.

Eine Vergleichung des mittleren Atomgewichts und der äußersten Zahlen mit den aus anderen, theils von MARIGNAC, theils von STAS ausgeführten Bestimmungen hergeleiteten Resultaten lehrt Folgendes:

1843 fand MARIGNAC aus der Synthese des Chlorsilbers und der Analyse des chlorsauren Silbers	107·915
Indem Er das Silber mit dem Chlor durch Chlorkalium und chlorsaures Kalium verband, erhielt Er das Mittel	107·920
Z… Jahre später führte Ihn die Analyse von Silbersalzen mit organischen …ubstanzen zu	107·950
Das Mittel aus diesen Zahlen ist	107·928
A… …TAS' (vergl. *J. B.* 1860, 1) 1860 publicirten Untersuchungen folgt, …aß man, wenn man das Silber mit dem Chlor vermittels des Chlor…aliums und des chlorsauren Kaliums in Verbindung bringt, erhält	107·943
I… …nthese des Schwefelsilbers und des schwefelsauren Silbers haben STAS …geben	107·920
Das Mittel aus diesen beiden Bestimmungen ist	107·931

Die drei Mittelzahlen: 1) 107·928 (MARIGNAC); 2) 107·931 (STAS); 3) 107·929 (STAS) sind also identisch, und es ist mithin das *Atomgewicht des Silbers*, nach verschiedenen Methoden und vermittels verschiedener Körper bestimmt, eine wirkliche Constante und diese Constante = 107·93, wenn man den Sauerstoff = 16·00 annimmt.

Bestimmt man das *Atomgewicht des Chlors*, *des Broms*, *des Jods und des Schwefels* mit Hilfe der Zahlen, welche zur Feststellung der Constante des Silbers gedient haben, so kommt man zu folgenden Resultaten:

Was das *Chlor* betrifft:

fand MARIGNAC nach zwei verschiedenen Methoden . . . . 35·455
STAS' 1860 publicirte Synthesen und Analysen leiteten zu . . . . 35·460
Die Analysen des chlorsauren Silbers und die Synthesen des Chlorsilbers zu 35·458

Im Mittel 35·457

Was das *Brom* betrifft:

fand MARIGNAC 1843 durch die Synthese des Bromsilbers . . . . 79·945
Indem Er Bromkalium mit dem Silber in Verbindung brachte, fand Er . . 79·968
Aus den Synthesen des Bromsilbers und den Analysen des bromsauren Silbers leitet STAS ab . . . . 79·940

Im Mittel 79·951

Was das *Jod* betrifft:

erhielt MARIGNAC durch die Synthese des Jodsilbers . . . . 126·840
Indem Er das Silber mit dem Jodkalium in Verbindung brachte, erhielt Er 126·847
Aus STAS' Synthesen des Jodsilbers und Analyse des jodsauren Silbers leitet sich ab . . . . 126·857

Im Mittel 126·848

Was den *Schwefel* betrifft:

leitet sich aus STAS' Synthese des Schwefelsilbers und Analyse des schwefelsauren Silbers ab . . . . 32·074

Die mit so einfachen Mitteln ausgeführten Untersuchungen MARIGNAC'S führen also absolut, was das Atomgewicht des Chlors, Broms, Jods und Silbers betrifft, zu demselben Resultat, wie die eigenen Untersuchungen von STAS, bei denen Dieser oft sehr complicirt verfahren mußte, um Fehlerquellen zu vermeiden und Einwürfen gegen die Resultate zuvorzukommen.

Das *Atomgewicht des Sauerstoffs* wurde ermittelt durch Reduction einer gewogenen Menge Kupferoxyd durch Wasserstoff und Wägen des gebildeten Wassers, dessen Sauerstoffgehalt sich durch den Gewichtsverlust des Kupferoxyds ergab. Das Verhältniß der Bestandtheile des Wassers, des Wasserstoffs zum Sauerstoff wurde so gefunden von BERZELIUS u. DULONG = 1 : 8·012, von DUMAS = 1 : 8. STAS hat, da der Unterschied der für NH^4 und N gefundenen Atomgewichte = 4·02 und nicht genau = 4 war, neue Untersuchungen über die Zusammensetzung des Wassers ausgeführt und in Bezug auf das Atomgewicht des Wasserstoffs H = 1 dasjenige des Sauerstoffs = 15·960 gefunden. Da nun der Bestimmung der Atomgewichte vieler Elemente das Atomgewicht des Sauerstoffs O = 16 zu Grunde liegt, so wäre in Bezug hierauf dasjenige des Wasserstoffs H = 1·0025.

Die Verwandlung des Kaliumchlorats durch Erhitzen in Chlorkalium ergiebt das Atomgewicht des letzteren und sonach auch das des *Kaliums*.

Das *Atomgewicht des Stickstoffs* wurde gefunden:

Durch Verwandlung einer gewogenen Silbermenge in Silbernitrat = 14·001, MARIGNAC,
durch Bestimmung der zur Fällung einer gewissen Chlorkaliummenge nöthigen Menge von Silbernitrat . . . . = 14·057 „
durch Auflösen einer gewogenen Silbermenge und Fällen durch Chlorammonium . . . . = 14·015 „
nach demselben Verfahren unter besonderen Vorsichtsmaßregeln = 14·041, STAS,
durch Verwandlung gewogener Chlorüre in Nitrate beim Kochen mit Salpetersäure, Eindampfen, Schmelzen und Wägen = 14·045 „

Das *Atomgewicht des Kohlenstoffs* wurde gefunden durch Verbrennen im Platinschiffchen vermittels Sauerstoffgas von DUMAS und von STAS genau = 12 bezogen auf O = 16.

Unter Beziehung auf O = 16 leitete STAS aus den Synthesen des Bleinitrats unter Benutzung des für den Stickstoff gefundenen Atomgewichts 14·044 das *Atomgewicht des Bleis* ab, im Mittel zu 206·918; aus den Synthesen des Bleisulfats, unter Benutzung des für den Schwefel gefundenen Atomgewichts 32·0742 zu 206·934.

Die *Atomgewichte der Alkalimetalle* hat STAS durch Umwandlung der Chlorverbindungen in Nitrate abgeleitet und controlirt.

Die Bestimmungen von STAS ergaben die folgenden Atomgewichte:

bezogen auf Sauerstoff O = 16:			bezogen auf Wasserstoff H = 1:		
Wasserstoff	H =	1·0025	Sauerstoff	O =	15·960
Stickstoff	N =	14·044	Stickstoff	N =	14·009
Chlor	Cl =	35·457	Chlor	Cl =	35·368
Brom	Br =	79·951	Brom	Br =	79·750
Jod	J =	126·840	Jod	J =	126·533
Kalium	K =	39·137	Kalium	K =	39·040
Lithium	Li =	7·022	Lithium	Li =	7·004
Natrium	Na =	23·043	Natrium	Na =	22·980
Silber	Ag =	107·930	Silber	Ag =	107·660
Kohlenstoff	C =	12·00			
Schwefel	S =	32·074			
Blei	Pb =	206·9			

Die wichtigsten Atomgewichte sind diejenigen des Silbers, des Sauerstoffs, des Chlors. Die Atomgewichte der meisten übrigen Körper, besonders der Metalle, sind abgeleitet aus der Zusammensetzung der Oxyde oder Chloride, und die Zusammensetzung der letzteren wurde berechnet nach der Chlorsilbermenge, die ihnen entspricht.

Die vorbesprochenen Untersuchungen ergeben nur die Verbindungsverhältnisse der Elemente, die erfahrungsmäßig in je bestimmten relativen Gewichtsmengen, oder in einfachen Vielfachen derselben sich in Verbindungen vorfinden und vertreten. Die Ableitung dieser, auch als „Mischungsgewichte“ bezeichneten, Mengen muß naturgemäß der Willkür einen größeren Spielraum lassen, als die Feststellung der Atomgewichte, da sich die erstere allein auf die Verbindungsverhältnisse der Elemente b[illegible]ränkt, während die letztere außerdem noch anderweitige Beziehungen und Regel[illegible]igkeiten berücksichtigt. So erscheint z. B. die Annahme des Mischungsgewichts [illegible]Stickstoff N = 14 als eine ganz willkürliche, da sich die Zusammensetzung des [illegible]oniaks viel einfacher unter Annahme eines Mischungsgewichts des Stickstoffs $\frac{14}{3} = 4·67$ durch nH ausdrücken läßt, als durch NH^3. Die Atomgewichtszahlen [illegible]en mit den Mischungsgewichten nicht nothwendig zusammenfallen, aber in ein[illegible]n Verhältnissen zu denselben stehen. Wenn nun in diesem Abschnitt statt der [illegible]lten und als Atomgewicht bezeichneten Zahlen, nicht hier und da ein einfacher [illegible]theil derselben, wenn z. B. für Stickstoff die Zahl 14 und nicht 4·67, und für

Sauerstoff die Zahl 16 und nicht 8 gewählt wurde, was bei alleiniger Rücksicht auf das Zusammensetzungsverhältniß der Verbindungen ebensowohl hätte geschehen dürfen, oder vielmehr hätte geschehen sollen, so sind bei der Entscheidung für die aufgeführten Zahlen, sowohl theoretische Grundbegriffe, als auch empirische Regelmäßigkeiten bezüglich der Atomgewichte mitberücksichtigt worden, welche theils in dem vorhergehenden Abschnitt kurz entwickelt wurden, theils in dem folgenden nähere Erörterung finden.

Bestätigung und Ableitung des Atomgewichts

aus der Wärmecapacität fester Körper.

Die in vorstehendem Abschnitt besprochene Ermittelung der relativen Mengen, in welchen die Elemente chemische Verbindungen zusammensetzen, reicht zur Bestimmung des Atomgewichts von Elementen meistens aus, wenn außerdem die Gas- oder Dampfdichte von Verbindungen derselben bekannt ist. Ist durch diese die geringste Menge eines Elements, welche in einem Molekül gasförmiger Verbindungen vorkommt, also das Atomgewicht desselben angedeutet, so dient das mit größerer Sicherheit als die Dampfdichte ermittelte Zusammensetzungsverhältniß zur genaueren Feststellung der Atomgewichtszahlen, und somit auch des Molekulargewichts der Verbindungen, wie die beiden letzten Columnen der Tabelle auf S. 32, im Vergleich zur drittletzten andeuten.

Sind aber gasförmige oder dampfförmige Verbindungen eines Elements nicht bekannt, so reicht die Bestimmung des Verhältnisses, in welchem sich dasselbe mit Elementen von bekanntem Atomgewicht verbindet, nicht aus zur sicheren Bestimmung seines Atomgewichts, da hierzu nicht nur die Kenntniß des Gewichtsverhältnisses, sondern auch diejenige des Verhältnisses der Atomzahlen erforderlich ist. Wenn man z. B. weiß, daß bei der Reduction des Kupferoxyds durch Wasserstoff, je ein Gewichtstheil des letzteren an die Stelle von 31·75 Gewichtstheilen Kupfer tritt, so ist dadurch noch nicht darüber entschieden, ob dem Kupfer wirklich das Atomgewicht 31·75 zukomme und demnach das Kupferoxyd dem Wasser H^2O entsprechend zu schreiben sei als cu^2O, oder ob das Atomgewicht des Kupfers durch die Hälfte von 31·75, oder das Doppelte, oder sonst ein einfaches Vielfache von 31·75 auszudrücken sei.

Glücklicherweise liefern hier die erfahrungsmäßigen Gesetzmäßigkeiten bezüglich der specifischen Wärme von Elementen und ihren Verbindungen im festen Zustand, ein werthvolles Mittel zur Feststellung der Atomgewichte der Elemente. Eingehende geschichtliche Bemerkungen über specifische Wärme hat H. Kopp zusammengestellt in der historischen Einleitung (*Ann. Pharm.* 1864 u. 1865, Suppl. 3, 1 bis 25) zu seinen noch mehrfach zu erwähnenden Untersuchungen über die specifische Wärme der starren Körper.

Die *Wärmecapacität* gleicher Gewichte verschiedener Körper ist im Allgemeinen verschieden, d. h., gleiche Gewichtsmengen verschiedener Körper nehmen bei gleicher Temperaturerhöhung verschieden große Wärme-

mengen auf, oder geben beim Erkalten um gleich viel Thermometergrade verschieden große Wärmemengen ab. Bezeichnet man die zur Erwärmung der Gewichtseinheit, des Kilogramms Wasser von 0° auf 1° erforderliche Wärmemenge als *Wärmeeinheit*, und die in solchen Wärmeeinheiten ausgedrückte, bei der Temperaturerhöhung um 1° von der Gewichteinheit irgend eines Körpers aufgenommene Wärmemenge als dessen *specifische Wärme*, so sind demnach die specifischen Wärmen verschiedener Körper verschieden.

Dagegen zeigt es sich, daß die Producte aus dem Atomgewicht in die zugehörige specifische Wärme A . c, die Wärmecapacitäten der durch die Atomgewichte gegebenen Mengen der Elemente, die sogenannten *Atomwärmen*, mit einigen Ausnahmen, gleich groß oder nahezu gleich groß, im Mittel = 6·4 sind für solche Elemente, deren Atomgewicht durch die Dampfdichte gasförmiger Verbindungen festgestellt werden konnte. Man hat sich daher für berechtigt gehalten, für diejenigen Elemente, von welchen Verbindungen in Gasform bis jetzt nicht erhalten werden konnten, auf Grundlage des durch chemische Untersuchungen ermittelten Verbindungsverhältnisses mit Elementen von bekanntem Atomgewicht die Atomgewichtszahl so zu wählen, daß deren Product in die specifische Wärme der Zahl 6·4 nahe kommt. Dulong u. Petit kamen durch ihre Versuche über die specifische Wärme einer großen Zahl unzerlegbarer Körper zu der Ansicht, die Atomgewichte der unzerlegbaren Körper können und sollen so angenommen werden, daß sie mit den specifischen Wärmen multiplicirt (annähernd) dieselbe Zahl als Product geben. Diese Erkenntniß und diese Ansicht, welche Dulong u. Petit 1819 in folgender Weise formulirten: „Die Atome aller einfachen Körper haben genau dieselbe Wärmecapacität", werden seit jener Zeit als *das Dulong-Petit'sche Gesetz* bezeichnet. H. Kopp (*Ann. Pharm.* 1864 u. 1865, Suppl. 3, 5).

Folgende Zusammenstellung gründet sich auf Beobachtungswerthe von Dulong u. Petit (DP), Regnault (R), H. Kopp (Kp) u. Bunsen (B). Dieselbe ist entnommen der umfassenden Arbeit von H. Kopp, über die specifische Wärme starrer Körper (*Ann. Pharm.* Suppl. 3, 290; *J. B.* 1864, 49), unter Einschaltung der neueren Bestimmungen von Bunsen (*Pogg.* 1870, 141, 1 und besonders 26 u. 27, sowie 24 u. 25).

Wärmecapacität der unzerlegbaren Körper oder Elemente.

Zeichen.	Atomgewicht.		Spec. Wärme.	Physiker.	Atomwärme.
Ag	108	—	0·0557	DP	6·02
		—	0·0570	R	6·16
		—	0·0560	Kp	6·05
		zwischen 0° und 100°	0·0559	B	6·04
	27·4	—	0·2143	R	5·87
		—	0·202	Kp	5·53
	75	—	0·0814	R	6·11
	197	—	0·0298	DP	5·88
		—	0·0324	R	6·38
	10·9	amorph	0·254	Kp	2·77
		graphitartig	0·235	R	2·56
		krystallisirt	0·230	Kp	2·51
		„	0·225—0·262	R	2·45—2·86

Zeichen.	Atom-gewicht.		Spec. Wärme.	Phy-siker.	Atom-wärme.
Bi	210	—	0·0288	DP	6·05
		—	0·0308	R	6·47
		—	0·0305	Kp	6·41
Br	80	zwischen —78 und —20°	0·0843	R	6·74
C	12	Holzkohle	0·241	R	2·89
		Gaskohle	0·204	R	2·45
		„	0·185	Kp	2·22
		Natürlicher Graphit	0·202	R	2·42
		„ „	0·174	Kp	2·09
		Hohofen-Graphit	0·197	R	2·36
		„	0·166	Kp	1·99
		Diamant	0·1469	R	1·76
Ca	40	zwischen 0° und 100°	0·1704	B	6·82
Cd	112	—	0·0567	R	6·35
		—	0·0542	Kp	6·07
		zwischen 0° und 100°	0·0548	B	6·14
Co	58·8	—	0·1067	R	6·27
Cu	63·4	—	0·0949	DP	6·02
		gehämmert	0·0935	R	5·93
		ausgeglüht	0·0952	R	6·04
		—	0·0930	Kp	5·90
Fe	56	—	0·1100	DP	6·16
		—	0·1138	R	6·37
		—	0·112	Kp	6·27
Hg	200	zwischen —78 und —40°	0·0319	R	6·38
In	113·4	zwischen 0 und 100°	0·0570	B	6·46
J	124	—	0·0541	R	6·87
Ir	198	—	0·0326	R	6·45
K	39·1	zwischen —78° und ?	0·1655	R	6·47
Li	7	—	0·9408	R	6·59
Mg	24	—	0·2499	R	6·00
		—	0·245	Kp	5·88
Mn	55	—	0·1217	R	6·69
Mo	96	—	0·0722	R	6·93
Na	23	zwischen —34 und 7°	0·2934	R	6·75
Ni	58·8	—	0·1092	R	6·42
Os	199·2	—	0·0311	R	6·20
P	31	gelber, zwischen 13 und 36°	0·202	Kp	6·26
		„ „ 7 „ 13°	0·1895	R	5·87
		„ „ —21 „ 7°	0·1788	Pr	5·54
		„ „ —78 „ 10°	0·1740	R	5·39
		rother, „ 15 „ 98°	0·1698	R	5·26
Pb	207	—	0·0293	DP	6·06
		—	0·0314	R	6·50
		—	0·0315	Kp	6·52
Pd	106·6	—	0·0593	R	6·32
Pt	197·4	—	0·0314	DP	6·20
		—	0·0324	R	6·40
		—	0·0325	Kp	6·42
Rh	104·4	—	0·0580	R	6·06
Ru	104	zwischen 0 und 100°	0·0611	B	6·35
S	32	—	0·1880	DP	6·02
		rhombischer, zwischen 14 und 99°	0·1776	R	5·68
		„ „ 17 „ 45°	0·163	Kp	5·22
		zwischen 0 und 100°	0·1712	B	5·48

Zeichen.	Atom-gewicht.		Spec. Wärme.	Phy-siker.	Atom-wärme.
Sb	122	—	0·0507	DP	6·20
		—	0·0508	R	6·20
		—	0·0523	Kp	6·38
		zwischen 0 und 100°	0·0495	B	6·04
Se	79·4	amorph, zwischen —27 und 8°	0·0746	R	5·92
		krystallisch, „ 98 „ 20°	0·0762	R	6·05
		„ „ —18 „ 7°	0·0745	R	5·92
Si	28	graphitartig	0·181	Kp	5·07
		krystallisirt	0·165	Kp	4·62
		„	0·167—0·179	R	4·68—5·01
		geschmolzen	0·138	Kp	3·86
		„	0·156—0·175	R	4·37—4·90
Sn	118	—	0·0514	DP	6·06
		—	0·0562	R	6·63
		—	0·0548	Kp	6·46
		gegossen, zwischen 0 und 100°	0·0545	B	6·43
		allotropisch durch Kälte, zw. 0 u. 100°	0·0559	B	6·60
Te	128	—	0·0474	R	6·07
		—	0·0475	Kp	6·08
Tl	204	—	0·0336	R	6·85
W	184	—	0·0334	R	6·15
Zn	65·2	—	0·0927	DP	6·05
		—	0·0956	R	6·23
		—	0·0932	Kp	6·08

Nach H. Kopp (*Ann. Pharm.* Suppl. 3, 321) kommt jedem Element für den starren Zustand und genügenden Abstand vom Schmelzpunct *eine* specifische Wärme oder Atomwärme zu, welche zwar nach den physischen Umständen — der verschiedenen Temperatur oder der verschiedenen Dichtigkeit z. B. — etwas sich ändern kann, doch nicht so erheblich, daß dies für die Betrachtung, in welchen Beziehungen die specifische Wärme oder Atomwärme zum Atomgewicht steht, zu berücksichtigen wäre. Besonders sprechen nach Kopp die vorliegenden zuverlässigeren Bestimmungen entschieden dafür, daß dimorphe Modificationen derselben Substanz im Wesentlichen dieselbe specifische Wärme besitzen.

Dem gegenüber halten es Bettendorf u. Wüllner (*Pogg.* 131, 293; *J. B.* 1898, 66) durch ihre unterdeß angestellten Versuche über die specifische Wärme allotroper Modificationen, insbesondere des Kohlenstoffs, für hinreichend bewiesen, daß verschiedenen Modificationen derselben Substanz eine wesentlich verschiedene specifische Wärme zukommen könne. Nachstehend sind die Hauptresultate Ihrer Untersuchungen zusammengestellt:

Specifische Wärme des Kohlenstoffs und des Arsens.

	Spec. Wärme.	Atomwärme.
Gaskohle	0·2040	2·45
Graphit von Ceylon	0·1955	2.35
Graphit von Hochöfen	0·1961	
Diamant	0·1483	1·78
Krystallisirtes Arsen	0·0830	6·225
Amorphes Arsen	0·0758	5·68

Bezüglich der *Wärmecapacität fester Verbindungen* ist nach der großen Zahl vorliegender Bestimmungen für jedes Element anzunehmen, daß es im freien Zustand und in Verbindungen im Wesentlichen dieselbe specifische Wärme oder Atomwärme besitzt. Vgl. H. Kopp (*Ann. Pharm.* Suppl. 3, 159). Es ist die Wärmecapacität eines Moleküls, die *Molekularwärme* gleich der Summe der Atomwärmen der einzelnen in ihm enthaltenen elementaren Atome oder Atomgruppen. Neumann kam durch Untersuchung der specifischen Wärme einer großen Zahl von Verbindungen, namentlich natürlich vorkommender, 1831 zur Erkenntniß der, als *das Neumann'sche Gesetz* zu bezeichnenden, Regelmäßigkeit: „Es verhalten sich bei chemisch-ähnlich zusammengesetzten Stoffen die specifischen Wärmen umgekehrt wie die stöchiometrischen Quantitäten; oder was dasselbe ist, die stöchiometrischen Quantitäten bei chemisch ähnlich zusammengesetzten Stoffen besitzen gleiche specifische Wärmequantität". H. Kopp (*Ann. Pharm.* Suppl. 3, 6).

Diese Erfahrungsthatsache liegt der Ableitung der specifischen Wärme solcher Elemente zu Grunde, welche im festen Zustand nicht bekannt sind.

Das einschlägige Verfahren erhellt aus folgenden Beispielen, in welchen M das Molekül, A das Atom, c die specifische Wärme, Mc die Molekularwärme, Ac die Atomwärme bedeutet.

1. Berechnung der Atomwärme des Chlors aus den bekannten Wärmecapacitäten des Chlorkaliums und des Kaliums:
   Chlorkalium: M = KCl = 74·6; c = 0·171; Mc = 12·8.
   Kalium: A = K = 39·1; c = 0·1655; Ac = 6·47.
   Wärmecapacität von Cl (= KCl — K) = Mc des KCl — Ac des Cl = 12·8 — 6·47 = 6·33 = Ac des Cl.

2. Berechnung der Atomwärme des Chlors aus den bekannten Wärmecapacitäten des Chlorbleis und des Bleis:
   Chlorblei: M = $PbCl^2$ = 278, c = 0·0664; Mc = 18·5.
   Blei: A = Pb = 207; c = 0·0315; Ac = 6·52.
   Wärmecapacität von Cl^2 (= PbCl — Pb) = Mc des $PbCl^2$ — Ac des Pb = 18·5 — 6·52 = 11·98.
   Wärmecapacität von Cl = $\frac{11.98}{2}$ = 5·99 = Ac des Cl.

   Atomwärme des Chlors nach (1) = 6·33, nach (2) = 5·99; im Mittel = 6·16 = Ac.
   Atomgewicht des Chlors = 35·5 = A.
   Specifische Wärme des Chlors = $\frac{6·16}{35·5}$ = 0·174 = c.

Die ermittelte Atomwärme des Chlors läßt nun weiter sich benutzen zur Ableitung der Wärmecapacität und des Atomgewichts von in festem Zustand noch nicht untersuchten Elementen aus deren festen Chlorverbindungen, z. B. für Barium oder Strontium. Zunächst giebt die Wärmecapacität der Chlorverbindungen einen Anhaltspunct zur Ermittelung des Molekulargewichts derselben, und somit auch das Atomgewicht der Metalle. Da nämlich, mit wenigen nachher aufzuführenden Ausnahmen, die Atomwärme der Elemente in Verbindungen wie in freiem Zustand ungefähr = 6·4 ist, so muß, wenn Mc die Molekularwärme einer Verbindung, n die Anzahl der im Molekül enthaltenen Elementatome bezeichnet, im Allgemeinen und nahezu $\frac{Mc}{n}$ = 6·4 sein. Folgende Zusammenstellung wird die Anwendung dieses Satzes erläutern.

Chlorbarium $c = 0{\cdot}0902$

$$M = baCl = 68{\cdot}5 + 35{\cdot}5 = 104;\ Mc = 104 . 0{\cdot}0902 = 9{\cdot}4;\ \frac{Mc}{2} = 4{\cdot}7$$
$$M = BaCl^2 = 137 + 2 . 35{\cdot}5 = 208;\ Mc = 208 . 0{\cdot}0902 = 18{\cdot}8;\ \frac{Mc}{3} = 6{\cdot}23.$$

Chlorstrontium $c = 0{\cdot}1199$

$$M = srCl = 43{\cdot}8 + 35{\cdot}5 = 79{\cdot}3;\ Mc = 79{\cdot}3 . 0{\cdot}1199 = 9{\cdot}5;\ \frac{Mc}{2} = 4{\cdot}75.$$
$$M = SrCl^2 = 87{\cdot}6 + 2 . 35{\cdot}5 = 158{\cdot}6;\ Mc = 158{\cdot}6 . 0{\cdot}1199 = 19{\cdot}0;\ \frac{Mc}{3} = 6{\cdot}33.$$

Chlorcalcium $c = 0{\cdot}1642$

$$M = caCl = 20 + 35{\cdot}5 = 55{\cdot}5;\ Mc = 55{\cdot}5 . 0{\cdot}1642 = 9{\cdot}1;\ \frac{Mc}{2} = 4{\cdot}55.$$
$$M = CaCl^2 = 40 + 2 . 35{\cdot}5 = 111;\ Mc = 111 . 0{\cdot}1642 = 18{\cdot}2;\ \frac{Mc}{3} = 6{\cdot}07.$$

Die Atomgewichte Ba = 137, Sr = 87·6, Ca = 40 und die ihnen entsprechenden Molekularformeln $BaCl^2$, $SrCl^2$, $CaCl^2$ führen demnach für $\frac{Mc}{n}$ zu Werthen, welche 6·4 genügend nahe kommen, was für ba = 68·5, sr = 43·8, ca = 20 nicht der Fall ist und für andere Vielfache derselben ebenfalls nicht sein würde. Sonach bestimmen sich die Wärmecapacitäten des Bariums, Strontiums und Calciums folgendermaßen:

Mc des $BaCl^2$ — 2 . Ac des Cl $= 18{\cdot}8 - 2 . 6{\cdot}16 = 6{\cdot}48$ = Ac des Ba; $\frac{6{\cdot}48}{137} = 0{\cdot}0473$ = c des Bariums.

Mc des $SrCl^2$ — 2 . Ac des Cl $= 19{\cdot}0 - 2 . 6{\cdot}16 = 6{\cdot}68$ = Ac des Sr; $\frac{6{\cdot}68}{87{\cdot}6} = 0{\cdot}0763$ = c des Strontiums.

Mc des $CaCl^2$ — 2 . Ac des Cl $= 18{\cdot}2 - 2 . 6{\cdot}16 = 5{\cdot}88$ = Ac des Ca; $\frac{5{\cdot}88}{40} = 0{\cdot}147$ = c des Calciums.

Nachstehend sind (aus *Ann. Pharm.* Suppl. 3, 292; *J. B.* 1864, 50) die Beobachtungen aufgeführt, welche nebst den S. 39 gegebenen, den über die specifische Wärme zusammengesetzter fester Körper erkannten Regelmäßigkeiten zu Grunde liegen, und zur indirecten, S. 42, erläuterten Ableitung der Wärmecapacität von in festem Zustand unbekannten oder nicht untersuchten Elementen gedient haben. Es sind dies Beobachtungswerthe von Dulong u. Petit (DP), Neumann (N), Regnault (R) und H. Kopp (Kp), nebst einigen von Person (Pr) und von Alluard (A) und neuerdings von Pape (Pp).

Wärmecapacität starrer Verbindungen.

Formel.	Atom-gewicht.		Spec. Wärme.	Physiker.	Atom-wärme.
	Legirungen, die erst weit oberhalb 100° schmelzen:				
BiSn	328	—	0·0400	R	13·1
$BiSn^2$	446	—	0·0450	R	20·1
$BiSn^2Sb$	568	—	0·0462	R	26·2
$BiSn^2SbZn^2$	698·4	—	0·0566	R	39·5
P[illegible]	329	—	0·0388	R	12·8
P[illegible]	325	—	0·0407	R	13·2
P[illegible]	443	—	0·0451	R	20·0
	Arsen- und Schwefelmetalle.				
C[illegible] *)	208·8	Speiskobalt	0·0920	N	19·2

*) Da der Fundort des untersuchten Minerals nicht angegeben, ist die Formel [illegible]s Atomgewicht nicht sicher. Für das Kobalt vicarirende Metalle können aber [illegible]nig Einfluß auf das Atomgewicht und das Product haben.

Formel.	Atom-gewicht.		Spec. Wärme.	Physiker.	Atom-wärme.
Ag^2S	248	geschmolzen	0·0746	R	18·5
$CoAsS$	166	Kobaltglanz	0·1070	N	17·8
Cu^2S	158·8	geschmolzen	0·1212	R	19·2
		Kupferglanz	0·120	Kp	19·1
$FeAsS$	163	Arsenikkies	0·1012	N	16·5
AsS	107	käufliches	0·1111	N	11·9
CoS	90·8	geschmolzen	0·1251	R	11·4
$Cu^{1/2}Fe^{1/2}S$	91·7	Kupferkies	0·1289	N	11·8
		„	0·131	Kp	12·1
FeS	88	geschmolzen	0·1357	R	11·9
HgS	232	Zinnober	0·052	N	12·1
		„	0·0512	R	11·9
		„	0·0517	Kp	12·0
NiS	90·8	geschmolzen	0·1281	R	11·6
PbS	239	Bleiglanz	0·053	N	12·7
		„	0·0509	R	12·2
		„	0·0490	Kp	11·7
SnS	150	geschmolzen	0·0837	R	12·6
ZnS	97·2	Zinkblende	0·1145	N	11·1
		„	0·1230	R	12·0
		„	0·120	Kp	11·7
Fe^7S^8	648	Magnetkies	0·1533	N	99·3
		„	0·1602	R	103·8
As^2S^3	246	natürliches	0·1132	N	27·8
Bi^2S^3	516	künstliches	0·0600	R	31·0
Sb^2S^3	340	natürliches	0·0907	N	30·8
		künstliches	0·0840	R	28·6
FeS^2	120	Strahlkies	0·1332	N	16·0
		Schwefelkies	0·1275	N	15·3
		„	0·1301	R	15·6
		„	0·126	Kp	15·1
MoS^2	160	natürliches	0·1067	N	17·1
		„	0·1233	R	19·7
SnS^2	182	Musivgold	0·1193	R	21·7
	Chlor-, Brom-, Jod-, Fluorverbindungen.				
$AgCl$	143·5	geschmolzen	0·0911	R	13·1
$CuCl$	98·9	„	0·1383	R	13·7
$HgCl$	235·5	sublimirt	0·0521	R	12·3
KCl	74·6	geschmolzen	0·1730	R	12·9
		„	0·171	Kp	12·8
$LiCl$	42·5	„	0·2821	R	12·0
$NaCl$	58·5	„	0·2140	R	12·5
		„	0·213	Kp	12·5
		Steinsalz	0·219	Kp	12·8
$RbCl$	120·9	geschmolzen	0·112	Kp	13·5
NH^4Cl	53·5	krystallisirt	0·373	Kp	20·0
$BaCl^2$	208	geschmolzen	0·0896	R	18·6
		„	0·0902	Kp	18·8
$CaCl^2$	111	„	0·1642	R	18·2
$HgCl^2$	271	sublimirt	0·0689	R	18·7
		krystallisirt	0·0640	Kp	17·3
$MgCl^2$	95	geschmolzen	0·1946	R	18·5
		„	0·191	Kp	18·2
$MnCl^2$	126	„	0·1425	R	18·0

Formel.	Atomgewicht.		Spec. Wärme.	Physiker.	Atomwärme.
$PbCl^2$	278	geschmolzen	0·0664	R	18·5
$SnCl^2$	189	"	0·1016	R	19·2
$SrCl^2$	158·6	"	0·1199	R	19·0
$ZnCl^2$	136·2	"	0·1362	R	18·6
$BaCl^2 + 2H^2O$	244	krystallisirt	0·171	Kp	41·7
$CaCl^2 + 6H^2O$	219	zwischen —21 und 0°	0·345	Pr	75·6
ZnK^2Cl^4	285·4	krystallisirt	0·152	Kp	43·4
PtK^2Cl^6	488·6	"	0·113	Kp	55·2
SnK^2Cl^6	409·2	"	0·133	Kp	54·4
Cr^2Cl^6	317·4	"	0·143	Kp	45·4
$AgBr$	188	geschmolzen	0·0739	R	13·9
KBr	119·1	"	0·1132	R	13·5
$NaBr$	103	geschmolzen *)	0·1384	R	14·3
$PbBr^2$	367	"	0·0533	R	19·6
AgJ	235	"	0·0616	R	14·5
CuJ	190·4	"	0·0687	R	13·1
HgJ	327	pulverig	0·0395	R	12·9
KJ	166·1	geschmolzen	0·0819	R	13·6
NaJ	150	"	0·0868	R	13·0
HgJ^2	454	"	0·0420	R	19·1
PbJ^2	461	"	0·0427	R	19·7
$CaFl^2$	78	Flußspath	0·2082	N	16·2
		"	0·2149	R	16·8
		"	0·209	Kp	16·3
$AlNa^3Fl^6$	210·4	Kryolith	0·238	Kp	50·1
		Oxyde.			
Cu^2O	142·8	Rothkupfererz	0·1073	N	15·3
		"	0·111	Kp	15·9
H^2O	18	Eis **), zwischen —21 und —2°	0·480	Pr	8·6
		" " —78 " 0°	0·474	R	8·5
CuO	79·4	—	0·137	N	10·9
		—	0·1420	R	11·3
		—	0·128	Kp	10·2
HgO	–	käufliches	0·049	N	10·6
	216	krystallisches	0·0518	R	11·2
		"	0·0530	Kp	11·4
MgO	40	—	0·276	N	11·0
		—	0·2439	R	9·8
MnO	71	—	0·1570	R	11·1
NiO	74·8	schwächer geglüht	0·1623	R	12·1
		stark geglüht	0·1588	R	11·9
PbO	223	geschmolzen	0·0509	R	11·4
		krystallisirt, pulverig	0·0512	R	11·4
		"	0·0553	Kp	12·3
Zn	81·2	—	0·132	N	10·7
		—	0·1248	R	10·1
Mg + H^2O	58	Brucit	0·312	Kp	18·1

) Das Präparat enthielt kohlensaures Natron.

E. Desains fand die specifische Wärme des Eises zwischen —20 und 0° = ..., Person zwischen —20 und 0° = 0·504, Hess zwischen —14 und 0° = 0·533. Pe...on ist der Ansicht, daß das Eis schon etwas unter seinem Schmelzpunct, zwischen — ... 0°, Schmelzwärme binde.

Formel.	Atom-gewicht.		Spec. Wärme.	Physiker.	Atom-wärme.
Fe^3O^4	232	Magneteisenstein	0·1641	N	38·1
		„	0·1678	R	38·9
		„	0·156	Kp	36·2
$MgAl^2O^4$	142·8	Spinell	0·194	Kp	27·7
$Mg^{1/2}Fe^{1/2}Cr^{3/2}Al^{1/2}O^4$	196	Chromeisenstein	0·159	Kp	31·2
Al^2O^3	102·8	Sapphir	0·1972	N	20·3
		„	0·2173	R	22·3
As^2O^3	198	undurchsichtig	0·1279	R	25.3
B^2O^3	69·8	geschmolzen	0·2374	R	16·6
Bi^2O^3	468	—	0·0605	R	28·3
Cr^2O^3	152·4	—	0·196	N	29·9
		—	0·1796	R	27·4
		krystallisch	0·177	Kp	27·0
Fe^2O^3	160	künstlich, schwach geglüht	0·1757	R	28·1
		„ stark „	0·1681	R	26·9
		Eisenglanz	0·1692	N	27·1
		„	0·1670	R	26·7
		„	0·154	Kp	25·1
U^2O^3 *)	360	schwarzes Uranoxyd	0·062	R	25·3
$Fe^{5/4}Ti^{3/4}O^3$	155·5	Iserin	0·1762	N	27·4
		„	0·177	Kp	27·5
Sb^2O^3	292	geschmolzen	0·0901	R	26·3
$Mn^2O^3 + H^2O$	176	Manganit	0·176	Kp	31·0
MnO^2	87	Pyrolusit	0·159	Kp	13·8
SiO^2	60	Quarz	0·1883	N	11·3
		„	0·1913	R	11·5
		„	0·186	Kp	11·2
$Si^{1/2}Zr^{1/2}O^2$	90·8	Zirkon	0·1456	R	13·2
		„	0·132	Kp	12·0
SnO^2	150	Zinnstein	0·0931	N	14·0
		„	0·0933	R	14·0
		„	0·0894	Kp	13·4
TiO^2	82	künstlich	0·1716	R	14·1
		Rutil	0·1724	N	14·1
		„	0·1703	R	14·0
		„	0·157	Kp	12·9
		Brookit	0·161	Kp	13·2
MoO^3	144	geschmolzen	0·1324	R	19·1
		pulverig	0·154?	Kp	22·2
WO^3	232	„	0·0798	R	18·5
		„	0·0894?	Kp	20·7
		Kohlensaure und kieselsaure Salze.			
K^2CO^3	188·2	geschmolzen	0·2162	R	29·9
		„	0·206	Kp	28·5
Na^2CO^3	106	„	0·2728	R	28·9
		„	0·246	Kp	26·1
Rb^2CO^3	230·8	„	0·123	Kp	28·4

*) Dieser Formel für das schwarze Uranoxyd liegt das Atomgewicht des Uranmetalls = 180 zu Grunde. Es wird sonach für U = 180 die Molekularwärme von U^2O^3 = 25·3 nahe übereinstimmend mit denjenigen von Fe^2O^3, Cr^2O^3, As^2O^3, Sb^2O^3 und Bi^2O^3. Lothar Meyer (*Ann. Pharm.* 1870, Suppl. 7, 363).

Formel.	Atom-gewicht.		Spec. Wärme.	Physiker.	Atom-wärme.
$BaCO^3$	197	Witherit	0·1078	N	21·2
		„	0·1104	R	21·7
$CaCO^3$	100	Kalkspath	0·2046	N	20·5
		„	0·2086	R	20·9
		„	0·206	Kp	20·6
		Arragonit	0·2018	N	20·2
		„	0·2085	R	20·9
		„	0·203	Kp	20·3
$Ca^{1/2}M^{1/2}CO^3$	92	Bitterspath	0·2161	N	19·9
		„	0·2179	R	20·0
		„	0·206	Kp	19·0
$FeCO^3$ *)	116	Eisenspath	0·182	N	21·1
		„	0·1934	R	22·4
$Fe^{8/11}Mn^{2/11}Mg^{1/11}CO^3$	112·9	„	0·166	Kp	18·7
$Mg^{7/9}Fe^{2/9}CO^3$	91·1	Magnesitspath	0·227	N	20·7
$PbCO^3$ **)	267	Weißbleierz	0·0814	N	21·7
		„	0·0791	Kp	21·1
$SrCO^3$	147·6	Strontianit	0·1445	N	21·3
		künstlich dargestellt	0·1448	R	21·4
$CaSiO^3$	116	Wollastonit	0·178	Kp	20·7
$Ca^{1/2}Mg^{1/2}SiO^3$	108	Diopsid aus Tyrol	0·1906	N	20·6
		„	0·186	Kp	20·1
$CuSiO^3 + H^2O$	157·4	Dioptas	0·182	Kp	28·7
$Mg^{20/11}Fe^{2/11}SiO^4$	145·8	Olivin	0·189	Kp	27·6
		Chrysolith	0·189	Kp	27·6
		„ woher?	0·2056	N	30·0
$Al^2K^2Si^6O^{16}$	557	Adular	0·1861	N	103·7
		Orthoklas	0·1911	N	106·4
		„	0·183	Kp	101·9
$Al^2Na^2Si^6O^{16}$	524·8	Albit	0·1961	N	102·9
		„	0·190	Kp	99·7

Bor-, molybdän-, wolfram-, chrom-, schwefel- u. unterschwefligsaure Salze.

Formel.	Atom-gewicht.		Spec. Wärme.	Physiker.	Atom-wärme.
KBO^2	82	geschmolzen	0·2048	R	16·8
$NaBO^2$	65·9	„	0·2571	R	16·9
PbB^2O^4	292·8	„	0·0905	R	26·5
PbB^4O^7	362·6	„	0·1141	R	41·4
$K^2B^4O^7$	233·8	„	0·2198	R	51·4
$Na^2B^4O^7$	201·6	„	0·2382	R	48·0
		„	0·229	Kp	46·2
$Na^2B^4O^7 + 10H^2O$	381·6	krystallisirter Borax	0·385	Kp	146·9
$PbMoO^4$	367	Gelbbleierz	0·0827	Kp	30·4
$CaWO^4$	288	Scheelit	0·0967	Kp	27·9
$Fe^{2/5}Mn^{3/5}WO^4$ ***)	303·4	Wolfram	0·0930	Kp	28.2
		„	0·0978	R	29·7

*) Die untersuchten Mineralien enthielten ohne Zweifel einen Theil des Eisens du[...] Metalle von niedrigerem Atomgewicht vertreten; das oben für die Verbindung [...]mmene Atomgewicht und die Producte sind etwas zu groß.

**) Für durch Fällung dargestelltes, noch wasserhaltiges kohlensaures Bleioxyd [...]egnault die spec. Wärme = 0·0860.

***) Für den von Regnault untersuchten Wolfram ist der Fundort nicht an-[...]n und die Zusammensetzung ungewiß. Der Wechsel des Verhältnisses, in wel-[...] Eisen und Mangan in diesem Mineral enthalten sind, ändert indessen nur wenig [...] Atomgewicht.

Formel.	Atom-gewicht.		Spec. Wärme.	Physiker.	Atom-wärme.
$PbCrO^4$	323·2	geschmolzen	0·0900	Kp	29·0
K^2CrO^4	194·4	—	0·1851	R	36·0
		krystallisirt	0·189	Kp	36·7
$K^2Cr^2O^7$	294·6	"	0·1894	R	55·8
		"	0·186	Kp	54·8
$KHSO^4$	136·1	"	0·244	Kp	33·2
K^2SO^4	174·2	geschmolzen	0·1901	R	33·1
		krystallisirt	0·196	Kp	34·1
Na^2SO^4	142	geschmolzen	0·2312	R	32·8
		krystallisirt	0·227	Kp	32·2
$N^2H^8SO^4$	132	"	0·350	Kp	46·2
$BaSO^4$	133	Schwerspath	0·1088	N	25·4
		"	0·1128	R	26·3
		"	0·108	Kp	25·2
$CaSO^4$	136	geglühter Gyps	0·1966	R	26·7
		Anhydrit	0·1854	N	25·2
		"	0·178	Kp	24·2
$CuSO^4$	159·4	feste Stücke	0·184	Pp	29·3
$MgSO^4$	120	entwässertes Bittersalz	0·2216	R	26·6
		feste Stücke	0·225	Pp	27·0
$MnSO^4$	151	" "	0·182	Pp	27·5
$PbSO^4$	303	künstlich dargestellt	0·0872	R	26·4
		Bleivitriol	0·0848	N	25·7
		"	0·0827	Kp	25·1
$SrSO^4$	183·6	künstlich dargestellt	0·1428	R	26·2
		Cölestin	0·1356	N	24·9
		"	0·135	Kp	24·8
$ZnSO^4$	161·2	grobpulverig	0·174	Pp	28·0
$CuSO^4 + H^2O$	177·4	pulverförmig	0·202	Pp	35·8
$MgSO^4 + H^2O$	138	grobpulverig	0·264	Pp	36·4
$ZnSO^4 + 2H^2O$	179·2	feste Stücke	0·202	Pp	36·2
$CaSO^4 + 2H^2O$	172	Gyps	0·2728	N	46·9
		"	0·259	Kp	44·6
$CuSO^4 + 2H^2O$	195·4	pulverförmig	0·212	Pp	41·4
$ZnSO^4 + 2H^2O$	197·2	feste Stücke	0·224	Pp	44·2
$FeSO^4 + 3H^2O$	206	" "	0·247	Pp	50·9
$CuSO^4 + 5H^2O$	249·4	krystallisirt	0·285	Kp	71·1
		"	0·316	Pp	78·8
$MnSO^4 + 5H^2O$	241	"	0·323	Kp	77·8
		"	0·338	Pp	81·5
$NiSO^4 + 6H^2O$	262·8	"	0·313	Kp	82·3
$CoSO^4 + 7H^2O$	380·8	"	0·343	Kp	96·4
$FeSO^4 + 7H^2O$	278	"	0·346	Kp	96·2
		"	0·356	Pp	99·0
$MgSO^4 + 7H^2O$	246	"	0·362	Kp	89·1
		"	0·407	Pp	100·1
$ZnSO^4 + 7H^2O$	287·2	"	0·347	Pp	99·7
		"	0·328	Pp	94·2
$MgK^2S^2O^8 + 6H^2O$	402·2	"	0·264	Kp	106·2
$NiK^2S^2O^8 + 6H^2O$	437	"	0·245	Kp	107·1
$ZnK^2S^2O^8 + 6H^2O$	443·4	"	0·270	Kp	119·7
$Al^2K^2S^4O^{16} + 24H^2O$	949	krystallisirter Alaun	0·371	Kp	352·1
$Cr^2K^2S^4O^{16} + 24H^2O$	998·6	" Chromalaun	0·324	Kp	323·6
$Na^2S^2O^8$	158	feste Stücke	0·221	Pp	34·9
$K^2S^2O^8$	190·2	" "	0·197	Pp	37·5

Arsen-, phosphor-, pyrophosphor-, metaphosphor-, salpeter-, chlor-, überchlor- und übermangansaure Salze.

Formel.	Atomgewicht.		Spec. Wärme.	Physiker.	Atomwärme.
$KAsO^3$	162·1	geschmolzen	0·1563	R	25·3
KH^2AsO^4	180·1	krystallisirt	0·175	Kp	31·5
$Pb^3As^2O^8$	899	geschmolzen	0·0728	R	65·4
Ag^3PO^4	419	pulverförmig	0·0896?	Kp	37·5
KH^2PO^4	136·1	krystallisirt	0·208	Kp	28·3
$Na^2HPO^4 + 12H^2O$	358	zwischen —21 und 2° *)	0·408	Pr	146·1
$Pb^3P^2O^8$	811	—	0·0798	R	64·7
$K^4P^2O^7$	330·4	geschmolzen	0·1910	R	63·1
$Na^4P^2O^7$	266	„	0·2283	R	60·7
$Pb^2P^2O^7$	588	„	0·0821	R	48·3
$NaPO^3$	102	„	0·217	Kp	22·1
CaP^2O^6	198	„	0·1992	R	39·4
$AgNO^3$	170	„	0·1435	R	24·4
KNO^3	101·1	„	0·2388	R	24·1
		„	0·227	Kp	22·9
		krystallisirt	0·232	Kp	23·5
$K^{1/2}Na^{1/2}NO^3$	93	geschmolzen **)	0·235	Pr	21·9
$NaNO^3$	85	„	0·2782	R	23·6
		„	0·256	Kp	21·8
		krystallisirt	0·257	Kp	21·8
$N^2H^4O^3$	80	„	0·455	Kp	36·4
BaN^2O^6	261	„	0·1523	R	39·8
		„	0·145	Kp	37·9
PbN^2O^6	331	„	0·110	Kp	36·4
SrN^2O^6	211·6	„	0·181	Kp	38·3
$KClO^3$	122·6	geschmolzen	0·2096	R	25·7
		krystallisirt	0·194	Kp	23·8
$BaCl^2O^6 + H^2O$	322	„	0·157	Kp	50·6
$KClO^4$	138·6	„	0·190	Kp	26·3
$KMnO^4$	158·1	„	0·179	Kp	28·3
	Sogenannte organische Verbindungen.				
HgC^2N^2	252	krystallisirtes Cyanquecksilber	0·100	Kp	25·2
$ZnK^2C^4N^4$	247·4	„ Cyanzinkkalium	0·241	Kp	59·6
$FeK^3C^6N^6$	329·3	„ Ferridcyankalium	0·233	Kp	76·7
$FeK^4C^6N^6 + 3H^2O$	422·4	„ Ferrocyankalium	0·280	Kp	118·3
C^2Cl^6	237	zwischen 18 und 37° ***)	0·178	Kp	42·2

*) Die Bestimmung der specifischen Wärme gilt für krystallisirtes Salz. Für das geschmolzene und wieder erstarrte Salz fand Person die specifische Wärme innerhalb derselben Temperaturgrenzen bedeutend größer, = 0·68 bis 0·78; aber die durch Erstarrenlassen des geschmolzenen Salzes erhaltene Masse verändert sich allmählich (wird wieder zu krystallisirtem Salz) unter Volumvergrößerung, welche namentlich dann beträchtlich ist, wenn man das geschmolzene Salz sehr rasch erstarren ließ.

**) Durch Zusammenschmelzen äquivalenter Gewichtsmengen salpeters. Kalis und salpeters. Natrons als eine Masse von constantem Schmelzpunct (219·8°) erhalten.

***) Die specifische Wärme wurde gefunden zwischen 18 und 43° = 0·194, zwischen 18 und 50° = 0·277.

Formel.	Atom-gewicht.		Spec. Wärme.	Physiker.	Atom-wärme.
$C^{10}H^{8}$	128	zwischen −26 und 18° *)	0·3096	A	39·6
$C^{27}H^{54}O^{2}$	410	„ −21 „ 3° **)	0·4287	Pr	175·8
$C^{46}H^{92}O^{2}$	676				289·8
$C^{12}H^{22}O^{11}$	342	krystallisirter Rohrzucker	0·301	Kp	102·9
		amorpher „	0·342	Kp	117·0
$C^{6}H^{14}O^{6}$	182	Mannit	0·324	Kp	59·1
$C^{4}H^{6}O^{4}$	118	Bernsteinsäure	0·313	Kp	36·9
$C^{4}H^{6}O^{6}$	150	Weinsäure	0·288	Kp	43·2
$C^{4}H^{6}O^{6} + H^{2}O$	168	Traubensäure	0·319	Kp	53·6
$C^{2}H^{2}BaO^{4}$	227	ameisensaures Baryt	0·143	Kp	32·5
$C^{2}K^{2}O^{4} + H^{2}O$	184·2	neutrales oxalsaures Kali	0·236	Kp	43·5
$C^{4}H^{3}KO^{8} + 2H^{2}O$	254·1	sogenanntes vierfach-oxalsaures Kali	0·283	Kp	71·9
$C^{4}H^{5}KO^{6}$	188·1	saures weinsaures Kali	0·257	Kp	48·3
$C^{4}H^{4}NaKO^{6} + 4H^{2}O$	282·1	Seignette-Salz	0·328	Kp	92·5
$C^{8}H^{10}CaO^{10} + 8H^{2}O$	450	saurer äpfelsaurer Kalk	0·338	Kp	152·1

*) Die specifische Wärme des Naphtalins wurde gefunden zwischen 0 und 20° = 0·3208, zwischen 20 und 65° = 0·3249.

**) Die erste Formel ist die des einen Gemengtheils des Bienenwachses, der Cerotinsäure, die zweite die des anderen, des palmitinsauren Melissyls. — Bezüglich der für die specifische Wärme des Bienenwachses für höhere Temperaturen gefundenen größeren Zahlen vergl. *Ann. Pharm.* 1864 u. 1865, Suppl. 3, 121.

Faßt man die auf S. 39 stehenden directen und die indirecten Ergebnisse aus vorstehenden Beobachtungen bezüglich der Wärmecapacität der Elemente zusammen, so ergiebt sich folgende Uebersicht, für welche, soweit nicht andere durch gasförmige Verbindungen gebotene Werthe entgegenstehen, die Atomgewichte zugleich in Gemäßheit der Zusammensetzungsverhältnisse der Verbindungen so festgesetzt sind, wie es die Gleichheit der Atomwärme = 6·4 verlangt.

Atomwärmen der Elemente:

6·4 für Silber Ag = 107·93; Aluminium Al = 27·4; Arsen As = 75; Gold Au = 196·7; Barium Ba = 137·1; Wismuth Bi = 210; Brom Br = 79·95; Calcium Ca = 40·0; Cadmium Cd = 112; Chlor Cl = 35·457; Kobalt Co = 58·74; Chrom Cr = 52·4; Kupfer Cu = 63·5; Eisen Fe = 56; Quecksilber Hg = 200·1; Indium In = 113·4; Jod J = 126·84; Iridium Ir = 198; Kalium K = 39·137; Lithium Li = 7·022; Magnesium Mg = 24; Mangan Mn = 55·14; Molybdän Mo = 96; Stickstoff N = 14·044; Natrium Na = 23·043; Nickel Ni = 58·74; Osmium Os = 199; Blei Pb = 206·9; Palladium Pd = 106; Platin Pt = 197·4; Rubidium Rb = 85·4; Rhodium Rh = 104·3; Ruthenium Ru = 104; Antimon Sb = 122; Selen Se = 79·4; Zinn Sn = 118·1; Strontium Sr = 87·56; Tellur Te = 128·5; Titan Ti = 50; Thallium Tl = 204; Wolfram W = 184; Zink Zn = 65·2 und Zirkonium Zr = 89·6.

5·4 für Schwefel S = 32·074 und Phosphor P = 31·0.

5 für Fluor Fl = 19.

4 für Sauerstoff O = 16·00.

3·8 für Silicium Si = 28·1.

2·7 für Bor Bo = 11.

2·3 für Wasserstoff H = 1·0025.

1·8 für Kohlenstoff C = 12·00 (als Diamant und indirect).

Die letzteren Elemente bilden ganz entschiedene *Ausnahmen von dem Gesetze von* Dulong und Petit, wonach allen Elementen gleiche

Atomwärme zukommen soll. Die beigefügten Atomgewichtszahlen, welche durchgehends kleiner sind als die dem besagten Gesetz entsprechenden sein würden, bezeichnen nämlich unzweifelhaft in je einem Molekül zahlreicher gasförmiger Verbindungen vorkommende Mengen, und es sind deshalb für die betreffenden Elemente größere Atomgewichte nicht zulässig.

Andererseits hat man aber auch für einige Elemente, von welchen nur in sehr beschränktem Umfang Verbindungen in Gasform bekannt sind, der specifischen Wärme den Vorzug gegeben bei der Bestimmung des Atomgewichts, wenn diese ihrerseits auf ein kleineres Atomgewicht hindeutete. Unter den Elementen nämlich, für welche zahlreiche gasförmige Verbindungen auf ein ganz bestimmtes Atomgewicht hinweisen, befindet sich keines, dessen Atomwärme größer wäre als ungefähr 6·4. Man hat demzufolge die *Atomgewichte* des *Eisens*, *Aluminiums* und *Chlors* so gewählt, daß deren Atomwärmen der Zahl 6·4 nahekommen, wiewohl dann die geringsten Mengen dieser Elemente, welche in einem Molekül der wenigen bekannten gasförmigen Verbindungen enthalten sind, durch Fe^2, Al^2 und Cr^2 ausgedrückt werden müssen. (Vergleiche die letzten Verbindungen der Tabelle auf S. 34). Man vergleicht dabei die flüchtigen Verbindungen von Fe^2, Al^2 und Cr^2 mit den entsprechenden flüchtigen Verbindungen Aethan oder Dimethyl C^2H^6, Anderthalbchlorkohlenstoff C^2Cl^6, Siliciumsesquichloryd, TROOST u. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* 1871, 73, 563; im Ausz. *Zeitschr. Chem.* 1871, 332), Si^2Cl^6, Disiliciumhexäthyl, FRIEDEL u. LADENBURG (*Deutsch. Ges. Ber.* 1869, 190), $Si^2(C^2H^5)^6$ und setzt voraus, daß entweder in Zukunft ebenfalls gasförmige Verbindungen aufgefunden werden, welche im Molekül, gegenüber den jetztbekannten, nur die Hälfte dieser Elemente enthalten, oder daß aus besonderen noch unbekannten Gründen die Trennung der Doppelatome Fe^2, Al^2 und Cr^2 nicht möglich ist.

Wo also die beiden Bestimmungsgründe für das Atomgewicht der Elemente, gasförmige Verbindungen und specifische Wärme, zu verschiedenen Resultaten führen würden, hat man demjenigen den Vorzug eingeräumt, welcher das kleinere Atomgewicht ergiebt.

Kopp's Betrachtungen

über

die Natur der chemischen Elemente gemäss der spec. Wärme.

Durch den Nachweis (*Ann. Pharm.* 1864 u. 1865, Suppl. 3, 336), daß das Du ng-Petit'sche Gesetz kein allgemeingiltiges ist, hält sich H. KOPP zu den nachstehenden, in wörtlicher Wiedergabe dargelegten Folgerungen in Be hung auf die Natur der sogenannten chemischen Elemente berechtigt.

„Welche Körper sind als chemische Elemente anzuerkennen? Ist es nur die ..he Unzerlegbarkeit, welche diese Anerkennung bedingt, oder kann ein Körper ..h unzerlegbar und doch, nach Gründen der Analogie z. B., nicht als ein Ele- sondern als eine Verbindung zu betrachten sein? Die Geschichte der Chemie

bewahrt zahlreiche Beispiele dafür, wie bald die eine, bald die andere Anschauungsweise zu Resultaten führte, welche in der Gegenwart für richtig gehalten werden. Die Erden waren 1789 factisch unzerlegbar, als LAVOISIER die Betrachtung aussprach, sie seien doch Verbindungen, Oxyde unbekannter Metalle. LAVOISIER stützte seine Vermuthung darauf, daß die Erden als Basen in die Zusammensetzung von Salzen eingehen können und daß für alle Salze anzunehmen sei, sie enthalten eine sauerstoffhaltige Säure und eine sauerstoffhaltige Base als Bestandtheile. Aber nicht gleich dauernde Anerkennung fand die auf dieselbe Grundlage gestützte Vermuthung, auch das Kochsalz sei sauerstoffhaltig, und die spätere Betrachtung des jetzt als Chlor benannten Körpers als einer Verbindung, welche außer den Elementen einer sauerstoffhaltigen Säure noch eine weitere Menge Sauerstoff in sich enthalte. DAVY behauptete von 1810 an, namentlich gestützt auf die factische Unzerlegbarkeit des Chlors, die elementare Natur dieses Körpers, und diese Ansicht ist die allgemein angenommene geworden, namentlich nachdem BERZELIUS nach langem Kampfe gegen dieselbe, wie ich glaube mehr überstimmt als überzeugt, 1822 zu ihr übertrat.

Für fast alle Chemiker der Gegenwart gilt das Chlor, und entsprechend das Brom und das Jod, als ein elementarer Körper; aber bekannt ist, mit welcher Ausdauer SCHÖNBEIN diese Betrachtung bekämpft und die Ansicht vertheidigt, die genannten Körper seien sauerstoffhaltige Verbindungen, Hyperoxyde unbekannter Elemente. Läßt sich über die elementare Natur des Chlors und der mit ihm analogen Körper in etwas sichererer Weise urtheilen als dies bisher geschah?

Niemand kann behaupten, daß die jetzt von den Chemikern anerkannten Elemente absolut einfache Materien seien. Man muß die Möglichkeit zugestehen, daß sie zu noch einfacheren Körpern zerlegt werden; in wie fern ein Körper als ein Element zu betrachten sei, ist etwas Relatives, sofern es abhängig ist von der Ausbildung der Hülfsmittel der Zerlegung, über welche die praktische Chemie verfügt, und von der Zuverlässigkeit der Schlußfolgerungen, welche die theoretische Chemie ziehen kann. — Wenn man darüber streitet, ob das Chlor oder das Jod ein elementarer Körper sei oder nicht, so kann dies nur in dem Sinne geschehen, ob das Chlor ein so einfacher Körper sei wie Sauerstoff oder Mangan oder Stickstoff u. a., oder ob es ein so zusammengesetzter sei, wie das Manganhyperoxyd oder das Wasserstoffhyperoxyd o. a.

Wäre das Dulong-Petit'sche Gesetz ein allgemein gültiges, so würde es nicht nur für die chemischen Elemente eine Beziehung zwischen dem Atomgewicht und der spec. Wärme für den starren Zustand kennen lehren, sondern geradezu als ein Reagens auf die elementare Natur eines Körpers, dessen Atomgewicht bekannt ist, benutzbar sein. Daß dem Jod nach der directen Bestimmung der spec. Wärme, dem Chlor nach indirecter Ableitung eine dem Dulong-Petit'schen Gesetze für die Elemente entsprechende Atomwärme zukommt, würde außer Zweifel stellen, daß das Jod und das Chlor, wenn überhaupt zusammengesetzt, nicht zusammengesetzter als die anderen sogenannten Elemente wären, für welche man dieses Gesetz als gültig anerkennt.

Nach dem Neumann'schen Gesetze kommen Verbindungen von anologer atomistischer Zusammensetzung annähernd gleiche Atomwärmen zu. Im Allgemeinen ergeben sich größere Atomwärmen für die Verbindungen, deren Atom aus einer größeren Zahl unzerlegbarer Atome besteht oder complicirter zusammengesetzt ist; namentlich bei solchen Verbindungen, deren Elemente sämmtlich dem Dulong-Petit-schen Gesetze folgen, ist die Größe der Atomwärme geradezu ein Maß der Complication oder des Grades der Zusammengesetztheit. Wäre das Dulong-Petit'sche Gesetz selbst ein allgemein gültiges, so könnte man mit großer Zuversicht folgern, daß die sogenannten chemischen Elemente, falls sie wirklich Verbindungen unbekannter einfacherer Stoffe wären, doch Verbindungen gleicher Ordnung sind. Es wäre ein bemerkenswerthes Resultat, daß die chemische Zerlegungskunst überall an solchen Körpern ihre Grenze gefunden hat, welche, wenn überhaupt noch zusammengesetzt, bei aller Verschiedenheit ihres chemischen Verhaltens doch gleichen Grad der Zusammengesetztheit besitzen. Denken wir uns die, vielleicht uns unbekannten, einfachsten Körper, die wahren chemischen Elemente, eine horizontal sich ausbreitende Schichte bildend und über ihnen einfachere und dann complicirtere Verbindungen sich auflagernd: die allgemeine Gültigkeit des Dulong-Petit'schen Gesetzes schlösse den Nachweis in sich, daß alle die jetzt von den Chemikern angenommenen Elemente in derselben Schichte liegen, und daß die Chemie in der Erkenntniß des Wasserstoffs,

des Sauerstoffs, des Schwefels, des Chlors, der verschiedenen Metalle als unzerlegbarer Körper überall bis zu derselben Tiefe in jenes Gebiet der Forschung eingedrungen wäre und in derselben Tiefe die Grenze für ihr Vordringen gefunden habe.

Ich habe dieses Resultat früher hervorgehoben (*Ueber die Verschiedenheit der Materie vom Standpuncte des Empirismus;* eine academische Rede, Gießen 1860, 15), als auch ich noch an die allgemeine Gültigkeit des Dulong-Petit'schen Gesetzes glaubte. Aber mit dem Nachweis, daß dieses Gesetz kein allgemein gültiges ist, verliert die Schlußfolgerung, welche zu diesem Resultate leitet, ihre Berechtigung. Wenn wir von den jetzt in der Chemie angenommenen Elementen ausgehen, so müssen wir vielmehr anerkennen, daß die Größe der Atomwärme eines Körpers bedingt ist nicht nur durch die Zahl der in einem Atom desselben enthaltenen elementaren Atome oder die Complication der Zusammensetzung desselben, sondern auch von der Atomwärme der in seine Zusammensetzung eingehenden elementaren Atome; es erscheint jetzt als möglich, daß einem zerlegbaren Körper dieselbe Atomwärme zukommt wie einem unzerlegbaren.

Das Chlor, wenn man in ihm einen Sauerstoffgehalt vermuthet, als dem Manganhyperoxyd oder überhaupt dem Hyperoxyd eines zweiäquivalentigen Elementes analog zu betrachten, entspricht dem jetzt in der Chemie für wahr Gehaltenen weniger, als, es dem Wasserstoffhyperoxyd analog und als das Hyperoxyd eines einäquivalentigen Elementes zu betrachten. (Ich will doch nicht unbemerkt lassen, daß äquivalenten Gewichtsmengen Jod und Manganhyperoxyd nahezu gleiche Wärmecapacität zukommt. In Beziehung auf oxydirende Wirkung entsprechen sich 127 Jod und 43·5 Manganhyperoyyd, Regnault fand die spec. Wärme des ersteren Körpers = 0·0541, ich die des letzteren = 0·159. 127 × 0·0541 = 6·87; 43·5 × 0·159 = 6·92). Es ist merkwürdig, daß dem Wasserstoffhyperoxyd im starren Zustand oder in starren Verbindungen eine nahezu eben so große Atomwärme (für HO nämlich 2·3 + 4 = 6·3) zukommen muß, wie denjenigen Elementen, welche dem Dulong-Petit'schen Gesetze folgen, und namentlich wie dem Jod, dem Brom und dem Chlor, nach der directen und der indirecten Bestimmung der Atomwärme dieser Körper; Dasselbe muß statthaben für die analogen Hyperoxyde solcher noch unbekannter Elemente, deren Atomwärme so groß ist wie die des Wasserstoffs. So weit es die Betrachtung der spec. Wärme beurtheilen läßt, *kann* das Chlor ein solches Hyperoxyd sein; aber es geht aus dieser Betrachtung kein Grund dafür hervor, man habe anzunehmen, daß es wirklich ein solches Hyperoxyd sei.

Bei einer sehr großen Zahl von Verbindungen giebt die Atomwärme mehr oder weniger genau einen Maßstab ab für die Complication der Zusammensetzung. [Die Unterschiede in den Atomwärmen der Elemente zeigen sich selbstverständlich am stärksten für den freien Zustand derselben, aber in analogen Verbindungen derselben treten diese Unterschiede um so weniger hervor, je complicirter die Verbindungen sind, d. h. je mehr Atome derselben Art und mit denselben Atomwärmen zu denjenigen elementaren Atomen, für welche die Atomwärme ungleich groß anzunehmen ist, hinzugetreten sind. Der Unterschied in den Atomwärmen ist z. B. für Ͼ und As (1·8 und 6·4) ein relativ weit größerer, als für $CaCO^3$ und $KAsO^3$ (20·2 und 24·8)]. Und dies gilt auch für solche Verbindungen, welche ihrem chemischen Verhalten nach unzerlegbaren Körpern vergleichbar sind; wäre das Ammonium oder das Cyan noch nicht zerlegt oder für die jetzigen Hilfsmittel der Chemie nicht zerlegbar, so würden doch die den Verbindungen dieser Körper im Vergleich zu analogen Kalium- oder Chlorverbindungen zukommenden größeren Atomwärmen und die nach indirecter Ableitung für das Ammonium und das Cyan im Vergleich zum Kalium und Chlor sich ergebenden größeren Atomwärmen die zusammengesetztere Natur jener sogenannten zusammengesetzten Radicale anzeigen. Die Schlußfolgerung erscheint als eine zulässige, auch für die sogenannten Elemente seien die, direct oder indirect ermittelten, Atomwärmen ein Maßstab für die Complication der Zusammensetzung. Der Kohlenstoff und der Wasserstoff seien z. B., wenn nicht selbst wirklich einfache Körper, doch einfachere Verbindungen unbekannter Elemente, als das Silicium oder der Sauerstoff, und noch complicirtere Verbindungen seien die Elemente, welche man jetzt als dem Dulong-Petit'schen Gesetz annähernd folgend, betrachten darf; vorbehalten, daß auch für diese die Atomwärmen genauer bestimmt und wesentliche Verschiedenheiten in denselben nachgewiesen werden mögen, die zu ähnlichen Schlußfolgerungen berechtigen würden. (Für gewisse unzerlegbare Körper, welche dem

Dulong-Petit'schen Gesetz nur annähernd folgen, wäre es z. B. möglich, daß sie analoge Verbindungen einfacherer Stoffe von wesentlich verschiedener Atomwärme sind; die annähernde Uebereinstimmung der Atomwärmen solcher unzerlegbarer Körper würde dann auf einem ähnlichen Grunde beruhen, wie die der Atomwärmen von $CaCO^3$ und $KAsO^3$ (vgl. die vorhergehende Anmerkung). Man könnte versucht sein, durch Vergleichung der Atomwärmen sich eine Vorstellung zu bilden, wie die zusammengesetzteren unter den jetzt unzerlegbaren Körpern aus einfacheren zusammengesetzt sein mögen, ähnlich wie eben für das Chlor eine solche Betrachtung als eine mögliche angestellt wurde; aber es ist leicht einzusehen, daß für die Durchführung eines solchen Versuchs die Atomwärmen der Elemente, namentlich die nur indirect bestimmbaren, nicht mit hinlänglicher Sicherheit festgestellt sind.

Es kann auffallen oder selbst unwahrscheinlich aussehen, daß sogenannte Elemente, die sich in Verbindungen vertreten können, wie z. B. Wasserstoff und Metalle, oder welche selbst in isomorphe Verbindungen als entsprechende Bestandtheile eingehen, wie Silicium und Zinn, ungleiche Atomwärmen und ungleiche Complication der Zusammensetzung besitzen sollen. Aber es ist Dies eigentlich doch nicht auffallender als daß unzerlegbare und nachweisbar zusammengesetzte Körper, wie z. B. Wasserstoff und Untersalpetersäure oder Kalium und Ammonium, sich unter Fortdauer des chemischen Characters der Verbindungen vertreten oder selbst in isomorphen Verbindungen als entsprechende Bestandtheile enthalten sein können.

Ich habe hier bezüglich der Natur der sogenannten Elemente Vermuthungen ausgesprochen, welche mir auf zulässigen Schlussfolgerungen aus wohlbewiesenen Sätzen zu beruhen scheinen. In der Sache selbst liegt es, daß mit diesen Vermuthungen der sichere Boden des Thatsächlichen und des empirisch Beweisbaren verlassen wird. Nicht zu übersehen ist auch, daß diese Schlußfolgerungen nur Etwas vermuthen lassen in der Beziehung, welche unter den jetzt unzerlegbaren Körpern complicirter und welche einfacher zusammengesetzt sein mögen, und Nichts in der Beziehung, welche einfacheren Stoffe in zusammengesetzteren enthalten sein mögen; die Betrachtung der Atomwärmen kann etwas aussagen über die Structur eines zusammengesetzten Atoms, aber im Allgemeinen keine Auskunft geben über die qualitative Natur der zur Construction des zusammengesetzten Atoms verwendeten einfacheren Stoffe. Aber wenn auch diese Vermuthungen nicht frei von Unsicherheit und Unvollständigkeit sind, scheinen sie mir doch beachtenswerth bei einem Gegenstand, welcher für die Wissenschaft noch so in Dunkel gehüllt ist, wie die Natur der unzerlegbaren Körper."

Der

Isomorphismus entsprechender Verbindungen

als Mittel zur Bestimmung des Atomgewichts der Elemente.

Vielfache Beobachtungen zeigen, daß, wenn zwei Elemente sich in Verbindungen ohne Aenderung der Krystallform vertreten, dies fast immer im Verhältniß gleicher Atomzahlen geschieht. So enthalten z. B. die nachstehend aufgeführten isomorphen Verbindungen paarweise außer einem gemeinsamen Bestandtheil eine gleiche Zahl von Atomen der sich entsprechenden Bestandtheile:

$NaCl, 2H^2O$ } $NaBr, 2H^2O$ — $BaCl^2, 2H^2O$ } $BaBr^2, 2H^2O$

Ag^2SO^4 } Na^2SO^4 — K^2SO^4 } K^2MnO^4 — $KClO^4$ } $KMnO^4$

$CuAgS$ } $CuCuS$ — $CuWO^2Fl^4$ } $CuTiFl^6$ Vereinigen sich auch beide mit Ammoniumfluorid zu ebenfalls isomorphen Verbindungen.

NKO^3 } $CBaO^3$ — $NaNO^3$ } $CaCO^3$

Es tritt diese Regelmäßigkeit in der Constitution isomorpher Verbindungen in vielen Fällen, wie in den letztaufgeführten Beispielen, erst auf durch Annahme der aus dem Avogadro'schen Gesetz und der Dulong-Petit'schen Regel gefolgerten Atomgewichte und der hiernach sich ergebenden Zusammensetzungsformeln, während sie bei Annahme anderer früher üblicher Atomgewichte sich nicht zeigt.

Es dürfte sonach gerechtfertigt erscheinen, für die Feststellung der Atomgewichte solcher Elemente, für welche die Dampfdichte von Verbindungen noch nicht bestimmt werden konnte, neben Berücksichtigung der specifischen Wärme die Annahme zu Grunde zu legen, daß in isomorphen Verbindungen die Mengen der sich entsprechenden Elemente im Verhältniß der Atomgewichte der letzteren stehen, und diejenige Menge eines Elements als sein Atomgewicht zu betrachten, welche in isomorphen Verbindungen ein Atom eines anderen Elements von bekanntem Atomgewicht zu ersetzen vermag. Doch ist dabei zu bedenken, daß es von der angeführten Regel auch entschiedene Ausnahmen giebt. Es sind z. B. isomorph

$$\left.\begin{array}{l}BaMnO^4\\Na^2SO^4\end{array}\right\},$$

obgleich sich die entsprechenden Bestandtheile Barium und Natrium zu ungleichen Atomzahlen vertreten.

Die durch das Vorkommen solcher Ausnahmen sich ergebende Unsicherheit der Bestimmung des Atomgewichts der Elemente aus dem Isomorphismus entsprechender Verbindungen, wird gerade nicht verringert durch den Umstand, daß derselbe Körper häufig unter verschiedenen Verhältnissen zwei oder mehrere wesentlich verschiedene Krystallformen annehmen, d. h. polymorph sein kann. S. den Abschnitt über Krystallformen. Diese Erscheinung spricht für den Schluß, daß die Krystallform weniger durch den inneren Bau der Moleküle als durch die Anordnung der letzteren bedingt sei, also nur in mittelbarer Beziehung zur atomistischen Zusammensetzung stehe.

Jetzige Atomgewichte der Elemente.

Aufgabe der Chemie.

Die durch die besprochenen Hilfsmittel aus der Dampfdichte gasförmiger Verbindungen und der specifischen Wärme starrer Körper abgeleiteten relativen Massen der elementaren Atome, d. h. die Verhältniß-
len der Atomgewichte der Elemente, sind in folgender Tabelle zusam-
gestellt unter gleichzeitiger Angabe, welcher von beiden Bestimmungs-
nden, oder ob beide übereinstimmend für die aufgeführten Atomgewichts-
'en maßgebend gewesen sind. Es sind dabei die Werthe soweit ange-
n, als es der ihnen nach den vorliegenden Untersuchungen des
mmensetzungsverhältnisses chemischer Verbindungen beizumessenden
rscheinlichen Richtigkeit entspricht. Ferner sind die für gewöhnliche

Zwecke ausreichend genauen und zudem bequemeren abgerundeten Atomgewichte mit weniger Werthstellen aufgeführt. Wo letzteres allein, mit oder ohne Fragezeichen, angegeben ist, wurde auf das Atomgewicht nur aus den Verbindungsverhältnissen, mit größerer oder geringerer Wahrscheinlichkeit, geschlossen.

Atomgewichtszahlen der Elemente.

Namen der Elemente.	Atomgewicht, aus gasförmigen Verbindungen.	Atomgewicht, aus der spec. Wärme starrer Körper.	Zeichen.	Abgerundetes Atomgewicht.
Aluminium	—	27·4	Al	27·4
Antimon	122	122	Sb	122
Arsen	75	75	As	75
Barium	—	137·1	Ba	137
Beryllium	—	—	Be	9·3?
Blei	—	206·9	Pb	207
Bor	11	—	B	11
Brom	79·95	79·95	Br	80
Cadmium	112?	112	Cd	112
Cäsium	—	—	Cs	133
Calcium	—	40·0	Ca	40
Cer	—	—	Ce	92? 140?
Chlor	35·457	35·457	Cl	35·5
Chrom	—	52·4	Cr	52·4
Didym	—	—	Di	96? 138?
Eisen	—	56	Fe	56
Erbium	—	—	Er	178?
Fluor	19	—	Fl	19
Gold	—	196·7	Au	197
Indium	—	113·4	In	113·4
Iridium	—	198	Ir	198
Jod	126·840	126·840	J	127
Kalium	—	39·137	K	39·1
Kobalt	—	58·8	Co	59
Kohlenstoff	12·00	—	C	12
Kupfer	—	63·5	Cu	63·5
Lanthan	—	—	La	90? 180?
Lithium	—	7·022	Li	7
Magnesium	—	24	Mg	24
Mangan	—	55·14	Mn	55
Molybdän	—	96	Mo	96
Natrium	—	23·043	Na	23
Nickel	—	58·8	Ni	59
Niob	—	—	Nb	94
Osmium	—	199·2	Os	199
Palladium	—	106	Pd	106
Phosphor	31·0	31·0	P	31
Platin	—	197·4	Pt	197
Quecksilber	200·1	200·1	Hg	200
Rhodium	—	104·3	Rh	104
Rubidium	—	85·4	Rb	85·4
Ruthenium	—	104	Ru	104
Sauerstoff	16·00	—	O	16

Namen der Elemente.	Atomgewicht, aus gasförmigen Verbindungen.	Atomgewicht, aus der spec. Wärme starrer Körper.	Zeichen.	Abgerundetes Atomgewicht.
Schwefel	32·074	—	S	32
Selen	—	79·4	Se	79
Silber	—	107·930	Ag	108
Silicium	28·1	—	Si	28
Stickstoff	14·044	14·044	N	14
Strontium	—	87·56	Sr	87·6
Tantal	—	—	Ta	182
Tellur	—	128·5	Te	128
Thallium	—	204	Tl	204
Thorium	—	—	Th	231?
Titan	—	50	Ti	50
Uran	—	180	Ur	180
Vanadium	51·3	—	V	51·3
Wasserstoff	1·0025	—	H	1
Wismuth	—	210	Bi	210
Wolfram	—	184	Wo	184
Yttrium	—	—	Y	88?
Zink	65·2	65·2	Zn	65
Zinn	118·1	118·1	Sn	118
Zirkonium	—	89·6	Zr	90

Die vorstehenden unter Zugrundelegung des Avogadro'schen Gesetzes (vergl. S. 29) aus gasförmigen Verbindungen und unter Zuhilfenahme des, wenn auch nicht allgemeingiltigen, Dulong-Petit'schen (vergl. S. 39) und des verallgemeinerten und berichtigten Neumann'schen Gesetzes (wenn man so die S. 42 aufgeführte Thatsache nach der in der Anmerkung ebendaselbst gegebenen Mittheilung bezeichnen darf) aus der specifischen Wärme starrer Körper hervorgegangenen relativen Massen der Atome der Elemente bilden die jetzigen Grundgrößen der Chemie, welche nach allen seitherigen Erfahrungen als die allein beständigen Bausteine angesehen werden müssen, aus welchen sich die übrigen wandelbaren Stoffe zusammensetzen. Die Chemie hat nach diesem jetzigen Stande der Wissenschaft die chemischen Erscheinungen zurückzuführen auf die Eigenschaften unwandelbarer Atome. Diese Eigenschaften lassen sich nun freilich nicht unmittelbar erkennen, da die einzelnen Atome und Moleküle sich der Wahrnehmung entziehen, sondern müssen durch vergleichende Untersuchungen zahlreicher Verbindungen der elementaren Atome rückwärts erschlossen werden. In Verfolgung dieses Ziels fällt der Chemie die Aufgabe zu, die *Zusammensetzung der Körper* zu erforschen. *Die Chemie erstrebt demnach die Erkenntniß der Körperbestandtheile, ihrer Anordnung und ihrer Bewegungszustände, sowie der d[illegible]urch bedingten Eigenschaften der Körper an sich und ihr Verhalten g[illegible]en andere.*

Mit der vorstehenden Begriffsbestimmung von Chemie — welche die b[illegible]onderen den zwei Hauptgrundsätzen der Naturwissenschaft, dem Satz v[illegible] der Erhaltung des Stoffs und dem Satz von der Erhaltung der Energie, e[illegible]prechenden Bestrebungen der Gegenwart andeutet — stehen frühere [illegible] von Anderen gegebene Definitionen nicht in Widerspruch.

So sagte 1843 H. Kopp (*Geschichte d. Chemie* 1843, 1, 5): »Aufgabe der Chemie an und für sich ist jetzt: die Verbindungen in ihre Bestandtheile zu zerlegen und aus den Bestandtheilen die Verbindungen wieder hervorbringen zu können. Die Erkenntniß der Zusammensetzung aller Körper ist also jetzt Aufgabe, nämlich wie sie zusammengesetzt sind und wie sie zusammengesetzt werden,« und weiterhin (*a. a. O.* 1, 147; vergl. *das.* 1, 270) bezüglich des Zwecks chemischer Untersuchungen von der Mitte des 17. Jahrhunderts ab: »die Aufgabe, welche die Chemie von dieser Zeit an verfolgt, ist die Erkenntniß der Zusammensetzung und Zerlegung der Körper, die Erforschung der Erscheinungen, mit welchen Zusammensetzung und Zerlegung vor sich gehen, der Gesetze, nach welchen diese Vorgänge eintreten; die Bestimmung, inwiefern die chemischen Eigenschaften von der Zusammensetzung abhängig sind.«

Neuerdings erklärte R. Fittig (*Akad. Antrittsrede über das Wesen u. die Ziele der chem. Forschung u. des chem. Studiums* 1870, 6; *Dessen Grundriß der unorgan. Chemie* 1872 beginnt S. 1 mit einer gleichen Begriffsbestimmung von Chemie): »Die Aufgabe der Chemie ist, die Zusammensetzung der Körper und alle bei der Aenderung dieser Zusammensetzung auftretenden Naturerscheinungen zu erforschen, um daraus den gesetzmäßigen Zusammenhang und die Ursache dieser Erscheinungen, d. h. die Naturgesetze abzuleiten, welche die Bildung und die Zersetzung der Körper beherrschen.«

Atomgewichtsregelmässigkeiten.

Die nachstehend angedeuteten, meist nur annähernd sich zeigenden Atomgewichtsregelmäßigkeiten sind ohne Zweifel keine zufälligen. Da aber über den eigentlichen Grund derselben sichere Erkenntnisse nicht vorliegen, so konnte hier auf eine ausführliche Erörterung der von den verschiedenen Bearbeitern dargelegten bald mehr bald weniger genau zutreffenden Beziehungen und der ausgesprochenen Ansichten nicht eingegangen werden. Doch wird noch in der Folge auf die mitgetheilten, nach einer Richtung hin stets der Größe der Atomgewichte folgenden, Zusammenstellungen der Elemente bei Abhandlung weiterer Eigenschaften derselben und ihrer Verbindungen gelegentlich Bezug genommen werden.

Als auf die neueren Betrachtungen über den betreffenden Gegenstand wäre zu verweisen auf:

D. Mendelejeff, die periodische Gesetzmäßigkeit der chemischen Elemente (*Ann. Pharm.* 1871, Suppl. 8, 133 bis 229); über die Atomgewichte der Elemente (*Deutsche Ges. Ber.* 1870, 990 bis 992); über die Beziehungen der Eigenschaften zu den Atomgewichten der Elemente (*Zeitschr. Chem.* 1869, 405 bis 406); einige historische und polemische Bemerkungen zur Frage über das System der Elemente (*Deutsche Ges. Ber.* 1871, 348 bis 352).

Lothar Meyer, die Natur der chemischen Elemente als Function ihrer Atomgewichte (*Ann. Pharm.* 1870, Suppl. 7, 354 bis 364).

Heinr. Baumhauer (*Die Beziehungen zwischen dem Atomgewichte und der Natur der chemischen Elemente* 1870, 1 bis 23).

Max Zaengerle, über Atomgewichtsregelmäßigkeiten (*Deutsche Ges. Ber.* 1871, 571 bis 574).

Eine nach den vorausgegangenen Erörterungen meistens mit Sicherheit ermittelte Eigenschaft der elementaren Atome ist ihr relatives Gewicht.

Man hat nun vielfach Beziehungen zwischen den Atomgewichtszahlen der Elemente gesucht und auch gefunden und auf Grundlage derselben mancherlei Vermuthungen über das Wesen der Elemente selbst ausgesprochen.

So hat man bemerkt, daß bei der Zusammenstellung chemisch ähnlicher Elemente nach steigenden Atomgewichten sich gewisse nahezu constante Unterschiede der Atomgewichtszahlen ergeben:

N	14		Fl	19		O	16		Mg	24	
		17			16·5			16			16
P	31		Cl	35·5		S	32		Ca	40	
		44			44·5			47·5			47·5
As	75		Br	80		Se	79·5		Sr	87·5	
		47			47			48·5			49·5
Sb	122		J	127		Te	128		Ba	137	

Die Darstellung der zwischen den Zahlenwerthen der Atomgewichte bestehenden regelmäßigen Beziehungen hat sich so durch die Annahme der nach dem Avogadro'schen Gesetz und der Regel von Dulong u. Petit bestimmten Atomgewichte gegen früher erheblich vereinfacht und ist zugleich eine umfassendere geworden, die sämmtliche hinreichend bekannten Elemente in sich schließt. Nachstehende Tabelle (dieselbe ist in der gegebenen Anordnung von Lothar Meyer (*Ann. Pharm.* 1870, Suppl. 7, 356) einer ursprünglich von Mendelejeff (*Zeitschr. Chem.* 1769, 405) gegebenen Zusammenstellung von sechs Verticalreihen nachgebildet und von Ersterem als mit derjenigen des Letzteren „im Wesentlichen identisch" ausgegeben worden) ist dadurch erhalten, daß man die Atomgewichte aller Elemente ohne willkürliche Auswahl einfach nach der Größe ihrer Zahlenwerthe in eine einzige Reihe ordnet, diese Reihe in Abschnitte zerlegt und diese in umgeänderter Folge aneinander fügt:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
...	B =11·0	Al =27·3	...	—	...	?In=113·4	...	Tl =202·7
...	...	...	—	...	—	...	—	...
...	C =11·97	Si =28	...	—	...	Sn =117·8	...	Pb =206·4
...	...	...	Ti =48	...	Zr = 89·7	...	—	...
...	N =14·01	P =30·9	...	As =74·9	...	Sb =122·1	...	Bi =207·5
...	...	...	V =51·2	...	Nb = 93·7	...	Ta =182·2	...
...	O =15·96	S =31·98	...	Se =78	...	Te=128?	...	—
...	...	...	Cr =52·4	...	Mo = 95·6	...	W =183·5	...
—	F =19·1	Cl =35·38	...	Br =79·75	...	J =126·5	...	—
...	...	...	Mn=54·8	...	Ru=103·5	...	Os =198·6?	...
...	...	...	Fe=55·9	...	Rh=104·1	...	Ir =196·7	...
...	...	...	Co=Ni=58·6	...	Pd=106·2	...	Pt =196·7	...
i=7·01	Na=22·99	K =39·04	...	Rb=85·2	...	Cs =132·7	...	—
...	...	...	Cu =63·3	...	Ag=107·66	...	Au=196·2	...
e=9·3	Mg=23·9	Ca=39·9	...	Sr =87·0	...	Ba =136·8	...	—
...	...	...	Zn =64·9	...	Cd=111·6	...	Hg=199·8	...

Differenz von I zu II und von II zu III ungefähr = 16; Differenz von III zu V, IV zu VI, V zu VII schwankend um 46; Differenz von VI zu VIII, von VII zu IX = 88 bis 92.

Während durch die 9 Verticalreihen von der ersten bis zur letzten di Elemente nach der Größe der Atomgewichte fortlaufen, enthalten die H zontalreihen natürliche Familien.

Um diese Anordnung zu erhalten, mußten nur einige Elemente, deren Atomge chte nahe gleich gefunden wurden und zum Theil nicht als sehr sicher bestimmt gi en können, etwas umstellt werden, das Tellur vor das Jod, das Osmium vor das Ir um und Platin und diese vor das Gold. Ob diese Umstellung der Reihenfolge

der richtig bestimmten Atomgewichte entspricht, müssen spätere Untersuchungen lehren.

»Für die Frage nach der möglichen Zusammensetzung der bis jetzt unzerlegten Atome macht die Tabelle besonders eine wichtige Folgerung anschaulich. Gehen wir von der Annahme aus, die Atome seien Aggregate einer und derselben Materie und nur verschieden durch ihre verschieden große Masse, so können wir die Eigenschaften der Elemente in ihrer Abhängigkeit von der Größe ihres Atomgewichtes betrachten, sie geradezu als Functionen des Atomgewichts darstellen. Für diese Auffassung entnehmen wir aus der Tafel, daß die Eigenschaften der Elemente großentheils *periodische* Functionen des Atomgewichts sind. Dieselben oder ähnliche Eigenschaften kehren wieder, wenn das Atomgewicht um eine gewisse Größe, die zunächst 16, dann etwa 46 und schließlich 88 bis 92 Einheiten beträgt, gewachsen ist. Dies gilt in allen Fällen, von welchen Elementen man auch ausgehen mag.« Lothar Meyer (*a. a. O.* 358).

Ein Ueberblick über die vorstehend angedeuteten Regelmäßigkeiten läßt sich ebenfalls geben durch eine spiralförmige Gruppirung [eine solche hat Heinr. Baumhauer (*Ueber die Beziehungen zwischen dem Atomgewichte und der Natur der chemischen Elemente*, 1870) gegeben] der nach steigenden Atomgewichten geordneten Elemente, wobei die ähnlichen unter einander zu stehen kommen und häufig einfache, nur mit einzelnen Lücken behaftete Reihen bilden, wie die ähnlichen Elemente in obiger Zusammenstellung in horizontaler Richtung, öfter durch einzelne Lücken getrennt, neben einander stehen.

Auch in folgender fast alle bekannten Elemente umfassenden Zusammenstellung von Mendelejeff (*Deutsche Ges. Ber.* 1870, 992 u. neuerdings *Ann. Pharm.* 1871, Suppl. 8, 151) sollen durch die einem jeden Elemente angewiesene Stelle nach zwei Richtungen hin seine wesentlichsten chemischen und physikalischen Eigenschaften angedeutet sein und zugleich das Gesetz veranschaulicht werden, daß die — erst weiter unten unter gelegentlicher Zurückverweisung auf die hier aufgeführten Zusammenstellungen näher zu erörternden — Eigenschaften der Elemente sich in periodischer Abhängigkeit von deren Atomgewichten befinden. Einige Atomgewichte sind in der Tabelle gemäß dem periodischen Gesetze abgeändert; so steht beim Tellur in Uebereinstimmung mit demselben 125 und nicht die von Berzelius u. A. gegebene Zahl 128. Hinsichtlich solcher Abänderungen vergl. die Atomgewichtstabelle auf S. 56.

Reihen.	Gruppe I. — R^2O.	Gruppe II. — RO.	Gruppe III. — R^2O^3.	Gruppe IV. RH^4. RO^2.
1	H = 1			
2	Li = 7	Be = 9·4	B = 11	C = 12
3	Na = 23	Mg = 24	Al = 27·3	Si = 28
4	K = 39	Ca = 40	— = 44	Ti = 48
5	(Cu = 63)	Zn = 65	— = 68	— = 72
6	Rb = 85	Sr = 87	?Yt = 88	Ir = 90
7	(Ag = 108)	Cd = 112	In = 113	Sn = 118
8	Cs = 133	Ba = 137	?Di = 138	?Cl = 140
9	(—)	—	—	—
10	—	—	?Er = 178	?La = 180
11	(Au = 199)	Hg = 200	Tl = 204	Pb = 207
12	—	—	—	Th = 231

Reihen.	Gruppe V. RH^3. R^2O^5.	Gruppe VI. RH^2. RO^3.	Gruppe VII. RH. R^2O^7.	Gruppe VIII. — RO^4.
1				
2	N = 14	O = 16	Fe = 19	
3	P = 31	S = 32	Cl = 35·5	
4	V = 51	Cr = 52	Mn = 55	Fe = 56, Co = 59 Ni = 59, Cu = 63
5	As = 75	Se = 80	Br = 80	
6	Nb = 94	Mo = 96	— = 100	Ru = 104, Rh = 104 Pd = 106, Ag = 108
7	Sb = 122	Te = 125	I = 127	
8	—	—	—	— — — —
9	—	—	—	
10	Ta = 182	W = 184	—	Os = 195, Ir = 197 Pt = 198, Au = 199
11	Bi = 208	—	—	
12	—	U = 240	—	— — — —

Molekulargewichte der Elemente.

Eine Vergleichung der aus der Gasdichte sich ergebenden Molekulargewichte der gasförmigen oder flüchtigen Elemente mit den Atomgewichten derselben zeigt, daß in den meisten Fällen das Molekül eines Elements aus 2 Atomen besteht. So ist das Molekül des Wasserstoffs = H^2, das Molekül des Chlors = Cl^2, das Molekül des Broms = Br^2, das Molekül des Jods = J^2, das Molekül des Sauerstoffs = O^2, das Molekül des Schwefels = S^2, das Molekül des Stickstoffs = N^2. Vergl. die Tabellen S. 32 u. 56. Die Moleküle des Phosphors und des Arsens, P^4 und As^4, schließen je 4 elementare Atome in sich. Für das Quecksilber ist die geringste Menge, welche in Verbindungen vorkommt, zugleich diejenige, welche auch im freien Zustande als geringste auftritt, Molekulargewicht und Atomgewicht des Quecksilbers sind übereinstimmend = Hg; dasselbe gilt für Molekül und Atom des Kadmiums = Cd. Für Elemente von unbekannter Gasdichte läßt sich das Molekulargewicht mit Sicherheit nicht bestimmen.

Die geringste Menge aber, in welcher ein Körper in freiem Zustande auftritt, muß zugleich auch die geringste sein, in welcher er an chemischen Vorgängen sich betheiligen kann. Die chemischen Erfahrungen weisen demgemäß darauf hin, daß die in freiem Zustande bei chemischen Umsetzungen mit Körpern von bekanntem Molekulargewicht einwirkenden oder aus chemischen Umsetzungen hervorgehenden Mengen eines Elements nicht kleiner sind, als die aus der Dampfdichte sich ableitenden Molekulargewichte. Hierbei mag jedoch der Vorbehalt gemacht werden, daß die Temperatur- und Druckverhältnisse, unter welchen die Elemente an chemischen Umsetzungen betheiligt sind, nicht allzuweit abweichen von den Verhält-

nissen, unter welchen ihre der Feststellung des Molekulargewichts zu Grunde liegenden Dichten ermittelt wurden. Folgende Beispiele mögen als Belege der angerufenen Erfahrung dienen:

Das Molekül des gasförmigen *Chlors* hat die Formel Cl^2. Dem entsprechen z. B. folgende Umsetzungen:

$$C^2H^4O^2 + Cl^2 = C^2H^3ClO^2 + HCl.$$
Essigsäure. Monochloressigsäure.

$$C^2H^4O^2 + 3Cl^2 = C^2HCl^3O^2 + 3HCl.$$
Essigsäure. Trichloressigsäure.

$$C^2H^4 + Cl^2 = C^2H^4Cl^2.$$
Aethylen. Aethylenchlorid.

$$C^2H^4O + Cl^2 = C^2H^3OCl + HCl.$$
Aldehyd. Acetylchlorid.

$$C^{10}H^8 + Cl^2 = C^{10}H^7Cl + HCl.$$
Naphtalin. Monochlornaphtalin.

Zahlreiche weitere gechlorte Abkömmlinge des Naphtalins entstehen durch Einwirkung mehrerer Chlormoleküle und niemals unter Betheiligung einer ungeraden Zahl von Chloratomen.

Das *Brom* und das *Jod* zeigen vielfach dieselben Umsetzungen wie das Chlor, treten also ebenfalls in zweiatomigen Molekülen auf. Das Jod geht außerdem noch häufig in freiem Zustande aus chemischen Umsetzungen hervor:

$$C^4H^4O^4 + Br^2 = C^4H^4Br^2O^4.$$
Fumarsäure und Maleïnsäure. Dibrombernsteinsäure.

$$C^2H^4O^3 + 2HJ = C^2H^4O^2 + H^2O + J^2.$$
Glykolsäure. Essigsäure.

$$C^3H^8O^2 + 3HJ = C^3H^7J + 2H^2O + J^2.$$
Propylglykol. Secundäres Propyljodid.

$$C^3H^8O^3 + 5HJ = C^3H^7J + 3H^2O + 2J^2.$$
Glycerin. Sec. Propyljodid.

Die geringsten sich umsetzenden oder frei austretenden Mengen von *Wasserstoff* entsprechen gleichfalls dem zweiatomigen Molekül H^2:

$$C^2H^2 + H^2 = C^2H^4.$$
Acetylen. Aethylen.

$$C^3H^4O^2 + H^2 = C^3H^6O^2.$$
Akrylsäure. Propionsäure.

$$C^2H^5.CN + 2H^2 = C^3H^7H^2N.$$
Aethylcyanid. Propylamin.

$$C^2H^2O^4 \text{ (mit überschüssiger Basis erhitzt)} = 2CO^2 + H^2.$$
Oxalsäure.

Auch der *Stickstoff* tritt in freiem Zustande nicht als einzelnes Atom auf, sondern als zweiatomiges Molekül N^2:

$$NH^4O^2N \text{ (beim Erhitzen)} = 2H^2O + N^2.$$
Ammoniumnitrit.

$$NH^4O^3N \text{ (beim Erhitzen)} = 2H^2O + NON.$$
Ammoniumnitrat. Stickoxydul.

Bei dem Molekül des Ammoniumnitrats verbietet schon die Formel an sich eine Halbirung, eine solche ist aber auch für das in naher Beziehung stehende Ammoniumnitrit nicht zulässig, weil dasselbe ein Stickstoffatom der salpetrigen Säure und ein Stickstoffatom des Ammoniaks enthält. Bei der zweiten Umsetzung spaltet sich nicht etwa von dem auch frei vorkommenden NO ein einzelnes Atom N ab, sondern es bleibt mit NO zu einem Molekül vereinigt.

Was nun den *Sauerstoff* anlangt, so würden sich zwar chemische Vorgänge, an welchen derselbe betheiligt ist, darstellen lassen unter der Annahme, daß die durch das Atomgewicht gegebene Menge für sich bestehen könne; so z. B. die Bildung des Wassers durch die Gleichung $H^2 + O = H^2O$. Es hat dies darin seinen Grund, daß der Sauerstoff durch einen doppelten Umfang des Verbindungsvermögens sich wesentlich von Wasserstoff und anderen Elementen wie Chlor, Brom und Jod unterscheidet. Aber man wäre dem Avogadro'schen Gesetze gegenüber nicht berechtigt, die durch O ausgedrückte Sauerstoffmenge als die bei chemischen Umsetzungen für sich auftretende zu bezeichnen. Es verbietet dies auch die Rücksicht auf folgende Thatsachen.

Mancherlei Beobachtungen haben übereinstimmend ergeben, daß sich die Dichte des Sauerstoffgases zu derjenigen des aus denselben elementaren Atomen aufgebauten Ozons verhält wie 2 : 3. Diese Thatsache erklärt sich sehr leicht durch die dem Avogadro'schen Gesetze folgende Annahme, daß Sauerstoff $= O^2$, Ozon $= O^3$ ist. Für dieselbe mangelt aber jede zulässige Erklärung bei der Annahme, daß ein Einzelatom O den einwirkenden Sauerstoff darstelle, da dann Ozon durch die unstatthafte Formel $O^{1^1/_2}$ zu bezeichnen wäre. Auch müßte das Einzelatom O leichter oxydirend wirken als irgend welche gegenseitige Verbindung von Sauerstoffatomen, während thatsächlich umgekehrt das Ozon den gewöhnlichen Sauerstoff in seinen oxydirenden Eigenschaften übertrifft.

Ferner entwickelt sich beim Verbrennen des Kohlenstoffs in Stickoxydulgas N^2O mehr Wärme als beim Verbrennen in reinem Sauerstoffgas. Würde der Sauerstoff in vereinzelten Atomen sich mit dem Kohlenstoff verbinden, so müßte er die größere Wärmeentbindung erzeugen, da für die Freimachung von Einzelatomen keine Wärme verbraucht werden kann, während bei der Verbrennung im Stickoxydulgas N^2O die Trennung des O von N^2 jedenfalls einen gewissen Wärmeaufwand bedingt, um welchen in letzterem Falle die Gesammtwärmeentwicklung geringer sein müßte. Di[e] vorangestellte Thatsache erklärt sich aber unter Voraussetzung eines zw[e]iatomigen Sauerstoffmoleküls $= O^2$ einfach dadurch, daß die Trennung de[r] beiden Sauerstoffatome mehr Wärme erfordert, als die Abtrennung von zw[ei] Sauerstoffatomen aus zwei Stickoxydulmolekülen.

Der *Schwefel* zeigt in seinem chemischen Verhalten so viele Aehnli[ch]keiten mit dem Sauerstoff, daß man bei ihm nicht daran denken wird, in Widerspruch mit dem durch die Dampfdichte angezeigten zweiatomigen

Molekül S^2 auch das Einzelatom S als bei chemischen Umsetzungen in freiem Zustande auftretend zu betrachten.

Nach vorstehenden Ausführungen bezeichnen die zweiatomigen Gasmoleküle der Elemente, nicht nur unter allen Umständen folgerichtig, sondern auch weiterhin den chemischen Thatsachen sich ungezwungen anpassend und dieselben in einfacher Weise ausdrückend, zugleich die geringsten relativen Mengen der Elemente, welche in freiem Zustande bei chemischen Umsetzungen einwirken und aus solchen hervorgehen. Es erscheint demnach gerechtfertigt, auch für die Elemente von mehratomigem Gasmolekül wie Phosphor P^4 und Arsen As^4 die Gasmolekülgewichte als die kleinsten bei chemischen Vorgängen betheiligten Mengen aufzufassen, was ohnehin für die Elemente von einatomigem Gasmolekül wie Quecksilber Hg und Kadmium Cd unumgänglich ist.

Die den heutigen Molekulargewichten zu Grunde liegende Annahme, daß das als Ausgangspunct für die Vergleichung und Feststellung dienende Wasserstoffmolekül und dann auch die Moleküle der meisten Elemente aus zwei Atomen bestehen und nicht etwa aus einer größeren Anzahl derselben, ist zwar die einfachste und nächstliegende, aber immerhin keine nothwendig gebotene. Doch erweist sich ihre Berechtigung weiterhin besonders auch aus dem Umstand, daß man ihr gemäß kein Element kennt, dessen Dichte der durch einen Bruchtheil des Atomgewichts ausgedrückten Menge entspräche, in gleicher Weise wie die Dichte des Quecksilbers und diejenige des Kadmiums ein Molekül gleich nur einem einzelnen Atom ergiebt. Würde man jemals ein Element in Gasform erhalten, dessen Dichte z. B. dem halben Atomgewicht entspräche, so würde das Avogadro'sche Gesetz bei der Unzulässigkeit von Bruchtheilen der Elementatome dazu nöthigen, im Wasserstoffmolekül und somit auch in den Molekülen der meisten dampfförmigen Elemente ein Vielfaches von 2 Atomen also mindestens 4 Atome anzunehmen, vorausgesetzt, daß gewichtige Gründe vorlägen, welche eine Halbirung des Atomgewichts des betreffenden Elements durchaus nicht zuließen. Daß alle seitherigen Beobachtungen eine derartige Thatsache ausschließen, spricht für die an sich einfachste und nächstliegende Annahme eines zweiatomigen Wasserstoffmoleküls und erweist die Berechtigung aller sich hieraus ergebenden Schlußfolgerungen, welche für die ganze Gestaltung der chemischen Anschauungen von wesentlicher Bedeutung sind.

Aufstellung der atomistischen Molekularformel
auch für nicht flüchtige Körper.

Die atomistische Molekularformel eines Körpers bezeichnet dessen Molekül unter Angabe der es zusammensetzenden Anzahl von Atomen der einzelnen elementaren Bestandtheile. So ist z. B. die atomistische Molekularformel der Essigsäure = $C^2H^4O^2$. Dieselbe besagt, daß in einem

Molekül Essigsäure 2 Atome = 24 Gewichtstheile Wasserstoff und 2 At. = 32 Gewichtstheile Sauerstoff enthalten sind und daß das Molekulargewicht der Essigsäure = 24 + 4 + 32 = 60 Gewichtstheile beträgt, da das Molekulargewicht einer Verbindung erfahrungsmäßig gleich ist der Summe der Gewichte der das Molekül zusammensetzenden Atome.

Zur Feststellung der atomistischen Molekularformel eines Körpers ist erforderlich, einmal die Kenntniß seines Molekulargewichts und zum anderen die Kenntniß des Mengenverhältnisses seiner Bestandtheile.

Da, wo *Verbindungen in Gasform unbekannt* sind und daher ihr Molekulargewicht nicht unmittelbar bestimmt werden kann nach der Formel $M = s \,.\, 28{\cdot}94$, benutzt man zur Feststellung des Molekulargewichts in naher Beziehung stehende Körper, wie etwa flüchtige Abkömmlinge der fraglichen Verbindung. So zersetzt sich z. B. die *Oxalsäure* beim Erhitzen und ist deshalb ihre Dampfdichte nicht bekannt. Dagegen kennt man in Gasform den Methyläther und den Aethyläther der Oxalsäure, deren Dampfdichten die Formeln $C^2(CH^3)^2O^4$ und $C^2(C^2H^5)^2O^4$ verlangen. Demgemäß giebt man der Oxalsäure die atomistische Molekularformel $C^2H^2O^4$ und nicht CHO^2, welch letzterer Aether von der Formel $C(CH^3)O^2$ und $C(C^2H^5)O^2$ entsprechen müßten. Zur Bestätigung dieser Formel $C^2H^2O^4$ für die Oxalsäure dient ferner das Bestehen eines sauren Aethyläthers, des Aethylhydroxalats $C^2H(C^2H^5)O^4$, dessen Zusammensetzung wegen der Untheilbarkeit des Aethyls nicht durch die halbe Formel ausdrückbar ist.

Sind von einem nicht flüchtigen Körper auch keine in naher Beziehung stehenden gas- oder dampfförmigen Körper bekannt, so muß man sich damit begnügen, vorläufig als Molekulargewicht desselben diejenige Menge anzunehmen, welche als geringste bei chemischen Umsetzungen mit Körpern von bekanntem Molekulargewicht auftritt, in gleichzeitiger Uebereinstimmung mit den bekannten Atomgewichten der Grundstoffe.

So deutet auf die atomistische Molekularformel des *Kalihydrats* KHO z. B. folgende Umsetzung: $KHO + HCl = H^2O + KCl$. Eine geringere Menge ist wegen der Untheilbarkeit der darin enthaltenen elementaren Atome überhaupt nicht denkbar. Derartige Betrachtungen gewähren jedoch nicht die Gewißheit, daß nicht etwa ein Vielfaches der aus ihnen sich ableitenden Mengen als Molekulargewicht angesehen werden könnte; sie geben nur die Minimalgrenze für das Molekulargewicht. Substituirt man z. B. für die Umsetzungen des Kalihydrats eine gleichwerthige Menge *Kalkhydrat*, so wäre diese ausgedrückt durch die Formel caHO, worin ca = 20 Gewichtstheilen Calcium. Diese Formel würde alle Umsetzungen des Kalkhydrats den rein chemischen Bedürfnissen genügend und zudem den Umsetzungen des Kalihydrats entsprechend ausdrücken. Dennoch müssen wir als Molekulargewicht des Kalkhydrats mindestens die doppelte Menge und unter allen Umständen ein Vielfaches nach geraden Zahlen nehmen, weil die specifische Wärme des Calciums [BUNSEN (*Pogg.* 1870, 141, 26)] und calciumhaltiger starrer Verbindungen dazu nöthigt, das Atom des Calciums Ca = 40 Gewichtstheilen Calcium zu setzen. Die Molekularformel des Kalkhydrats ist also mindestens = CaHO zu setzen, indem in einem Molekül einer Verbindung keine geringere als die durch das Atomgewicht bezeichnete Menge eines Elements angenommen werden darf.

Neben der Kenntniß des, mindestens annähernden, Molekulargewichts setzt die Feststellung der atomistischen Molekularformel die Kenntniß des Verhältnisses voraus, in welchem die Bestandtheile in der Verbindung enthalten sind. Es wird dasselbe durch die chemische Analyse bestimmt und ist mitunter auch durch Synthese ermittelbar. Man pflegt das *Zusammensetzungsverhältniß* auszudrücken durch die Angabe der in 100 Gewichtstheilen der Verbindung enthaltenen Mengen der einzelnen Bestandtheile. Aus dieser procentischen Zusammensetzung und dem Molekulargewicht läßt sich die atomistische Molekularformel durch folgende Betrachtung bestimmen:

Eine chemische Verbindung enthalte zufolge der quantitativen Analyse in 100 Gewichtstheilen:

p_A Gewichtstheile des Bestandtheils A von der Atomgewichtszahl a,
p_B „ „ „ B „ „ „ b,
p_C „ „ „ C „ „ „ c,
⋮ ⋮ ⋮

ihr Molekulargewicht sei, wenn auch nur annähernd, = M.

Es sind dann im M Gewichtstheilen derselben enthalten:

von dem Bestandtheil A $= \frac{p_A \cdot M}{100}$ Gewichtstheile oder $\frac{p_A \cdot M}{100\ a}$ Atome.
„ „ „ B $= \frac{p_B \cdot M}{100}$ „ „ $\frac{p_B \cdot M}{100\ b}$ „
„ „ „ C $= \frac{p_C \cdot M}{100}$ „ „ $\frac{p_C \cdot M}{100\ c}$ „
⋮ ⋮

Die so aus hinreichend genauen Beobachtungswerthen abgeleiteten Atomzahlen der Bestandtheile werden sich je einer ganzen Zahl um so mehr nähern, je geringer die Versuchsfehler sind, da in dem Molekül einer Verbindung stets nur ganze Zahlen von Atomen der elementaren Bestandtheile enthalten sein können. Man erhält demnach die atomistische Molekularformel der Verbindung, indem man für $\frac{p_A \cdot M}{100\ a}$, $\frac{p_B \cdot M}{100\ b}$ ... je die zunächst liegenden ganzen Zahlen n_1, n_2 ... wählt und dieselben als Indices zu den, die elementaren Bestandtheile zu je ein Atomgewicht ausdrückenden, chemischen Zeichen fügt.

Setzt man $\alpha = a$ Gewichtsth. = 1 At. des Bestandtheils A und ist $\frac{p_A \cdot M}{100\ a}$ nahezu gleich der ganzen Zahl n_1,
„ „ $\beta = b$ Gewichtsth. = 1 At. des Bestandtheils B und ist $\frac{p_B \cdot M}{100\ b}$ nahezu gleich der ganzen Zahl n_2,
⋮ ⋮ ⋮ ⋮

so ist die atomistische Molekularformel der fraglichen Verbindung

$$\alpha_{n_1},\ \beta_{n_2},\ \gamma_{n_3}\ \ldots$$

Ein Beispiel möge dieses Verfahren näher erläutern:

Für die *Essigsäure* ergaben Dampfdichtebestimmungen s = 2·078, mithin das annähernde Molekulargewicht M = 2·078 . 28·94 = 60·15. Dieselbe zeigte folgende Zusammensetzung:

	in 100 Gewichtstheilen
Kohlenstoff	39·96
Wasserstoff	6·74
Sauerstoff	53·30

Demnach sind in dem Molekül der Essigsäure, also in 60·137 Gewichtstheilen derselben enthalten:

Kohlenstoff $\frac{39{\cdot}96 \, . \, 60{\cdot}15}{100} = 24{\cdot}04$ Gewichtstheile oder $\frac{24{\cdot}04}{12} = 2{\cdot}003$ At. $= C^2$.

Wasserstoff $\frac{6{\cdot}74 \, . \, 60{\cdot}15}{100} = 4{\cdot}054$ „ „ $\frac{4{\cdot}054}{1} = 4{\cdot}054$ „ $= H^4$.

Sauerstoff $\frac{53{\cdot}3 \, . \, 60{\cdot}15}{100} = 32{\cdot}06$ „ „ $\frac{32{\cdot}06}{16} = 2{\cdot}004$ „ $= O^2$.

Folglich ist die atomistische Molekularformel der Essigsäure ausgedrückt durch $C^2H^4O^2$.

Zu demselben Ergebniß gelangt man selbstverständlich, wenn man, statt die vorhin allgemein geführte Betrachtung wie eben für die Essigsäure zu wiederholen, in die allgemeine Formel, die für letztere geltenden Werthe unmittelbar einsetzt. Es bedeutet nämlich für die Essigsäure

$A =$ Kohlenstoff; $p_A = 39{\cdot}96$; $a \doteq 12$; $\alpha = C$,
$B =$ Wasserstoff; $p_B = 6{\cdot}74$; $b = 1$; $\beta = H$,
$C =$ Sauerstoff; $p_C = 53{\cdot}30$; $c = 16$; $\gamma = O$,

und die atomistische Molekularformel hat die Form $C_{n_1}H_{n_2}O_{n_3}$. Es ist dann nach S. 66

$$n_1 \text{ nahezu gleich } \frac{39{\cdot}96 \, . \, 60{\cdot}15}{100 \, . \, 12} = 2{\cdot}003,$$

$$n_2 \quad „ \quad „ \quad \frac{6{\cdot}74 \, . \, 60{\cdot}15}{100 \, . \, 1} = 4{\cdot}054,$$

$$n_3 \quad „ \quad „ \quad \frac{53{\cdot}3 \, . \, 60{\cdot}15}{100 \, . \, 16} = 2{\cdot}004,$$

und demnach die atomistische Molekularformel der Essigsäure $C^2H^4O^2$, welche ihrerseits das genauere Molekulargewicht $M = 2 \, . \, 12 + 4 \, . \, 1 + 2 \, . \, 16 = 60$ ergiebt.

Die *Ableitung* der genaueren, sogenannten berechneten *procentischen Zusammensetzung* aus der in vorentwickelter Weise festgestellten *atomistischen Molekularformel* geschieht nach den Formeln

$$P_A = \frac{100 \, . \, n_1 \, . \, a}{M},$$

$$P_B = \frac{100 \, . \, n_2 \, . \, b}{M},$$

$$\vdots \qquad \vdots$$

worin P_A die gesuchten Proc. des Bestandth. A, a dessen Atomgew. und n_1
„ P_B „ „ „ „ „ B, b „ „ „ n_2
⋮ ⋮ ⋮ ⋮
je die Anzahl der in dem Molekulargewicht M enthaltenen Atome desselben bezeichnen.

Für die *Essigsäure* berechnen sich sonach, da $M = 60$ ist,

$$\text{Procente Kohlenstoff } \frac{100 \, . \, 2 \, . \, 12}{60} = 40{\cdot}00,$$

$$„ \quad \text{Wasserstoff } \frac{100 \, . \, 4 \, . \, 1}{60} = 6{\cdot}67,$$

$$„ \quad \text{Sauerstoff } \frac{100 \, . \, 2 \, . \, 16}{60} = 53{\cdot}33,$$

$$\overline{100{\cdot}00.}$$

Oder ohne Anwendung der allgemeinen Formel berechnet sich diese Zusammensetzung, indem man bedenkt, daß in den durch die Formel $C^2H^4O^2$ bezeichneten [G]ewichtstheilen Essigsäure gemäß der Bedeutung der einzelnen Zeichen enthalten [sind]: 2 . 12 Gewichtstheile Kohlenstoff, 4 . 1 Gewichtstheil Wasserstoff, 2 . 16 Ge[wich]tstheile Sauerstoff. Folglich in 100 Gewichtstheilen Essigsäure: Procente Kohlen[stoff] $= \frac{2 \, . \, 12 \, . \, 100}{60} = 40{\cdot}00$; Procente Wasserstoff $= \frac{4 \, . \, 1 \, . \, 100}{60} = 6{\cdot}67$; [Proce]nte Sauerstoff $= \frac{2 \, . \, 16 \, . \, 100}{60} = 53{\cdot}33$.

Bei *Feststellung der Molekularformel* für Verbindungen, welche in sich geschlossene Moleküle als nähere Bestandtheile enthalten, *für die Molekülverbindungen* (vergl. die nähere Erörterung von Molekülverbindungen S. 79), die sich fast durchgehends ohne Zersetzung oder wenigstens ohne theilweise Zersetzung nicht verflüchtigen lassen, behufs Bestimmung des Molekulargewichts, ist der Grundsatz maßgebend, daß in einer Molekülverbindung die einzelnen die Verbindung zusammensetzenden Bestandtheile selbstverständlich nur je in einer ganzen Zahl von Molekülen enthalten sein können. Indem man sonach die einfachste Molekularformel wählt, welche ohne Bruchtheile der die Verbindung zusammensetzenden Moleküle möglich erscheint, erhält man — wie überhaupt bei allen Molekulargewichtsbestimmungen, welchen die Gasdichte der Körper selbst oder in naher Beziehung stehender Verbindungen nicht zu Grunde liegt — nur das kleinstmögliche Molekulargewicht der betreffenden Molekülverbindung, und bleibt die Frage unentschieden, ob nicht etwa ein Vielfaches desselben nach ganzen Zahlen das eigentliche Molekulargewicht darstelle. Vergl. den Abschnitt über Molekülverbindungen.

Ausdruck der Gasvolumverhältnisse

durch die atomistischen Molekularformeln und die in solchen geschriebenen Umsetzungsgleichungen.

Die atomistischen Molekularformeln drücken zugleich die Verhältnisse der Volume der Bestandtheile in Gasform unter sich und zum Volum der Verbindung in Gasform in möglichst unmittelbarer Weise aus. Setzt man nämlich, wie dies gebräuchlich ist, das Volum der durch das Molekulargewicht ausgedrückten Gewichtsmenge Wasserstoff = 2, also $H^2 = 2$ Volume, so erfüllt das Molekulargewicht eines jeden Körpers in Gasform, unter gleichen Umständen, d. h. bei gleichem Druck und gleicher Temperatur, ebenfalls 2 Volume. Es sei nun das Molekül irgend eines Elements zusammengesetzt aus n Atomen, also $M_e = nA_e$.

Die durch d. Molekulargew. M_e ausgedr. Gewichtsmenge erfüllt dann 2 Vol. u.
" " " Atomgewicht A_e " " " " $\frac{2}{n}$ "

Z. B.: das Molekül	Wasserstoff H^2	= 2 Vol.,	das At. H	$= {}^2/_2$	= 1 Vol.
" "	Sauerstoff O^2	= 2 "	" " O	$= {}^2/_2$	= 1 "
" "	Quecksilber Hg	= 2 "	" " Hg	$= {}^2/_1$	= 2 "
" "	Phosphor P^4	= 2 "	" " P	$= {}^2/_4$	$= {}^1/_2$ "

Durch solche Betrachtungen ergiebt sich leicht das Verhältniß der Volume gasförmiger Bestandtheile unter sich und zum Volum der Verbindung in Gasform, wie folgende Beispiele lehren:

Molekularformel des *Chlorwasserstoffs* = HCl,
„ „ Chlors = Cl^2, Vol. von Cl = $^2/_2$ = 1,
„ „ Wasserstoffs = H^2, „ „ H = $^2/_2$ = 1,
Summe der Vol. der Bestandtheile = 2,
Vol. des HCl = 2.

Chlor und Wasserstoff verbinden sich somit zu gleichen Volumen und ohne Condensation bei der Bildung von Chlorwasserstoff, wie dies die Erfahrung bestätigt.

Molekularformel des *Wassers* = H^2O,
„ „ Wasserstoffs = H^2, Vol. von H^2 = 2,
„ „ Sauerstoffs = O^2, „ „ O = $^2/_2$ = 1,
Summe der Vol. der Bestandtheile = 3,
Vol. des Wassers = 2.

Bei der Elektrolyse des Wassers ist dem entsprechend das Volum des frei werdenden Wasserstoffs doppelt so groß als das des frei werdenden Sauerstoffs. — Gay-Lussac und Humboldt hatten sich durch die genauesten Versuche überzeugt, daß sich zwei Volume Wasserstoff und ein Volum Sauerstoff zu Wasser verbinden, daß also das Volumverhältniß ein höchst einfaches sei. Dies veranlaßte Gay-Lussac, seine Untersuchungen auch auf andere gasförmige Verbindungen auszudehnen und Er gelangte dabei zu dem wichtigen, in der Folge als Gay-Lussac'sches Volumgesetz bezeichneten Gesetze: „Wenn sich (2 oder mehrere) gasförmige Bestandtheile zu einer gasförmigen Verbindung vereinigen, so stehen die Volume der einzelnen Bestandtheile unter einander und deren Summe zum Volum der Verbindung in einem einfachen Verhältniß.“ Dieses empirische Gesetz ist eine nothwendige Folge des Avogadro'schen Gesetzes, da die Molekülzahlen der bei chemischen Vorgängen betheiligten Körper erfahrungsmäßig in einfachen Verhältnissen stehen.

Molekularformel des *Ammoniaks* = NH^3,
„ „ Stickstoffs = N^2, Vol. von N = $^2/_2$ = 1,
„ „ Wasserstoffs = H^2, „ „ $H^3 = \frac{3 \cdot 2}{2} = 3$,
Summe der Vol. der Bestandtheile = 4,
Vol. des NH^3 = 2.

Dem entsprechend verdoppelt das Ammoniak sein Volum bei der Zersetzung durch den elektrischen Strom.

Molekularformel des *Quecksilberchlorids* = $HgCl^2$,
„ „ Quecksilbers = Hg, Vol. von Hg = 2,
„ „ Chlors = Cl^2, „ „ Cl^2 = 2,
Summe der Vol. der Bestandtheile = 4,
Vol. des $HgCl^2$ = 2.

Molekularformel des *Phosphorchlorürs* = PCl^3,
„ „ Phosphors = P^4, Vol. von P = $^2/_4$ = $^1/_2$,
„ „ Chlors = Cl^2, „ „ $Cl^3 = \frac{3 \cdot 2}{2} = 3$,
Summe der Vol. der Bestandtheile = $3^1/_2$,
Vol. des PCl^2 = 2.

Zur Beurtheilung der Volumverhältnisse kann man auch von der Umsetzungsgleichung ausgehen, zumal für Körper, welche sich direct aus ihren Bestandtheilen bilden. Die in Molekularformeln geschriebenen Umsetzungs- ...chungen lassen nämlich ganz allgemein das Volumverhältniß der sich ...etzenden Körper, das Volumverhältniß der Umsetzungsproducte und ... Verhältniß der Volume der vor der Umsetzung vorhandenen Körper ...len Volumen der nach derselben vorhandenen Körper ersehen, gestatten ... sämmtliche bei chemischen Umsetzungen in Betracht kommende Gas...mbeziehungen der betheiligten gasförmigen Körper zu beurtheilen. ...gende Zusammenstellungen von Umsetzungsgleichungen deuten dies an:

$H^2 + Cl^2 = 2HCl$
2 Vol. 2 Vol. 4 Vol.
4 Vol.

$2H^2 + O^2 = 2H^2O$
4 Vol. 2 Vol. 4 Vol.
6 Vol.

$Hg + Cl^2 = HgCl^2$
2 Vol. 2 Vol. 2 Vol.
4 Vol.

$P^4 + 6Cl^2 = 4PCl^3$
2 Vol. 12 Vol. 8 Vol.
14 Vol.

$O^2 + C = CO^2$
2 Vol. 2 Vol.

d. h. bei der Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlensäure wird das Volum des Sauerstoffs nicht geändert.

$2CO + O^2 = 2CO^2$
4 Vol. 2 Vol. 4 Vol.
6 Vol.

$C^2H^4 + Cl^2 = C^2H^4,Cl^2$
2 Vol. 2 Vol. 2 Vol.
4 Vol.

Folgende weitere Gleichungen für etwas verwickeltere Umsetzungen lassen erkennen, wie in Folge der leicht übersehbaren Volumverhältnisse der Gebrauch der atomistischen Molekularformeln bedeutende Erleichterung bei der Gasanalyse darbietet:

$C^2H^4 + 3O^2 = 2CO^2 + 2H^2O$
2 Vol. + 6 Vol. 4 Vol. + 4 Vol. (oder auch 0 Vol., wenn nämlich der Wasserdampf condensirt oder durch geeignete Mittel aus der Gasmischung weggenommen wird).

Methyläther.
$C^2H^6O + 3O^2 = 2CO^2 + 3H^2O$
2 Vol. + 6 Vol. 4 Vol. + 6 Vol. (oder auch 0 Vol.).

$CS^2 + 3O^2 = CO^2 + 2SO^2$
2 Vol. + 6 Vol. 2 Vol. + 4 Vol.

Auch für die Technik ist die Anwendung von Molekularformeln und die durch sie bedingte leichte Uebersichtlickheit der Volumverhältnisse von großer Wichtigkeit. Sie gestattet neben den Gewichtsverhältnissen auch die mit den jeweiligen chemischen Vorgängen, wie z. B. mit der Verbrennung des Schwefelkieses und den weiteren bei der Schwefelsäurefabrikation vorkommenden Umsetzungen, verknüpften Volumänderungen leicht zu beurtheilen und als sichere Anhaltspuncte für die zu wählenden Dimensionen der Räume zu Grunde zu legen, in welchen die betreffenden Vorgänge sich vollziehen und einschlägige Bewegungen statthaben sollen.

Die aufgeführten Beispiele lassen zugleich erkennen, was ohnehin eine nothwendige Folge des Avogadro'schen Gesetzes ist, *daß die Anzahl der vor und diejenige der nach einer chemischen Umsetzung vorhandenen Gasvolume sämmtlicher betheiligten Körper, daß n_v und N_v in demselben Verhältniß stehen, wie die Anzahl ihrer vor und diejenige ihrer nach der Umsetzung vorhandenen Moleküle, wie n_m und N_m*, daß also

$$\frac{n_v}{N_v} = \frac{n_m}{N_m}.$$

Es läßt sich also eine dieser 4 Größen berechnen, wenn die 3 anderen bekannt sind.

So kann man den *Gehalt eines nicht verbrennlichen Gases an beigemengtem Wasserstoff* durch die Aenderung des Volums beim Verbrennen durch Sauerstoff bestimmen. Indem sich nämlich 2 Volume Wasserstoff mit 1 Volum Sauerstoff zu in flüssiger Form sich abscheidendem, oder durch geeignete Substanzen vollständig aufzunehmendem Wasser vereinigen, verschwinden 3 Volume Gas, wenn 2 Volume Wasser-

stoff vorhanden waren. Sind also durch die Verbrennung a Volume Gas verschwunden, so waren Wasserstoffvolume vorhanden $x = \frac{2a}{3}$. Auch die Beimengung eines Gases von anderem Contractionsverhältniß bei der Verbrennung als demjenigen des Wasserstoffs, läßt sich hiernach ermitteln. So reichen z. B. zur Berechnung der *Verbrennungsanalyse einer Mischung von Wasserstoff und Kohlenoxyd* folgende Andeutungen aus, die sich ihrerseits auf die erläuterten Volumverhältnisse bei der chemischen Umsetzung gasförmiger Körper zu gasförmigen Producten gründen:

Bei der Verbrennung von x Vol. Wasserstoff findet eine Contraction um $\frac{3x}{2}$ Vol. statt

" " " " y " Kohlenoxyd " " " " $\frac{y}{2}$ " "

Es ist also die beobachtete Gesammtvolumabnahme . . . . $A = \frac{3x}{2} + \frac{y}{2}$

Das ursprüngliche Volum vor Beimischung des überschüssigen Sauerstoffs . . . . $V = x + y$,

welche beiden Gleichungen zur Bestimmung der beiden Unbekannten x und y ausreichen.

Alle die einfachen und durchgreifenden Beziehungen zwischen den Gasvolumen der Bestandtheile unter sich und zu dem Gasvolum der Verbindung, sowie zwischen den Gasvolumen der vor und der nach chemischen Umsetzungen vorhandenen Körper, ergeben sich nothwendig und nur bei Feststellung der chemischen Moleküle gemäß dem Avogadro'schen Gesetz.

Auch die entwickelten und S. 56 mitgetheilten Atomgewichte, welche man im Gegensatz zu früher gebräuchlichen, vielfach abweichenden, als die „neueren" zu bezeichnen pflegt, stützen sich mittelbar möglichst auf das Avogadro'sche Gesetz und außerdem besonders noch auf die specifische Wärme starrer Körper, sind also vorwiegend aus physikalischen Eigenschaften abgeleitet. Dabei haben sich dieselben auch für rein chemische Zwecke als die vorzüglichsten bewährt; sie drücken ähnliches chemisches Verhalten durch entsprechende Zusammensetzung aus, lassen in reichem Maße früher ungekannte Beziehungen und Aehnlichkeiten in chemischer Umwandlung und Zusammensetzung erkennen, vorher verdeckte allgemeine Gesichtspuncte hervortreten u. s. w. Solche besondere Erfahrungen ergeben die Unumstößlichkeit der schon aus allgemeineren Rücksichten sich aufdrängenden Ueberzeugung, daß Chemie und Physik, als zwei nahe verwachsene Zweige der Naturwissenschaft, an Reichthum und Sicherheit ihrer Forschungen nur gewinnen können durch möglichst umfassende gegenseitige Berücksichtigung ihrer Ergebnisse.

Chemische Verwandtschaft.

Werthigkeit der Elemente.

Man bezeichnet die unbekannte Ursache des Zusammenhalts der [...]**nente in chemischen Verbindungen als** ***chemische Verwandtschaft*****, und dieselbe auf, als eine zwischen den Atomen der Elemente wirkende**

anziehende Kraft, welche für verschiedene Elemente von verschiedener Beschaffenheit ist. Die Wirkungen der chemischen Verwandtschaft erscheinen unter zwei Hauptgesichtspuncten. Man hat den Umfang oder die Größe der chemischen Verwandtschaft einerseits zu unterscheiden von der Stärke oder Intensität derselben andererseits.

Der *Umfang der chemischen Verwandtschaft* eines elementaren Atoms wird bezeichnet durch die Angabe, wie viel Atome eines bestimmten der Vergleichung zu Grunde gelegten Elements dasselbe zu binden oder in entsprechenden Verbindungen zu vertreten vermag.

Die *Stärke der chemischen Verwandtschaft* bezeichnet die Größe des Widerstandes, welchen die Bestandtheile einer Verbindung ihrer Trennung entgegensetzen. Zur Beurtheilung derselben dienen die Wärmeerscheinungen bei Trennung und Bildung der Verbindungen als Anhaltspuncte.

Stärke und Umfang der chemischen Verwandtschaft sind unabhängig von einander. Kupfer und Quecksilber zeigen zu Sauerstoff gleichen Umfang der chemischen Verwandtschaft, indem je ein Atom derselben sich mit einem Atom Sauerstoff zu den entsprechenden Oxyden CuO und HgO vereinigt. Aber die Stärke der chemischen Verwandtschaft beider zu Sauerstoff ist verschieden, indem das Quecksilberoxyd schon bei nicht sehr hoher Temperatur in Quecksilber und Sauerstoff zerfällt, das Kupferoxyd dagegen durch Hitze nicht zersetzt wird. In diesem Falle ist bei gleichem Umfang der chemischen Verwandtschaft, die Stärke der letzteren verschieden. — Der Kohlenstoff zeigt zum Wasserstoff einen viermal so großen Umfang der chemischen Verwandtschaft, als das Chlor, indem in dem Sumpfgas CH^4 ein Atom Kohlenstoff mit 4 Atomen Wasserstoff vereinigt ist, während 1 Atom Chlor nur 1 Atom Wasserstoff zu binden vermag unter Bildung von Chlorwasserstoff HCl. Trotzdem ist die Stärke der Verwandtschaft des Kohlenstoffs zum Wasserstoff so gering, daß deren directe Vereinigung überhaupt nicht zu bewerkstelligen ist, während Chlor und Wasserstoff unter bedeutender Wärmeentwicklung Salzsäure bilden. In diesem Falle kommt dem Element von größerem Umfang der chemischen Verwandtschaft eine geringere Stärke der letzteren zu. — Ein Atom Phosphor vereinigt sich mit 3 Atomen Chlor unter bedeutender Wärmeentbindung zu Phosphorchlorür PCl^3; ein Atom Silber dagegen vereinigt sich nur mit 1 Atom Chlor zu Silberchlorid $AgCl$ und dieses zersetzt sich schon durch das Tageslicht in Silber und Chlor. In diesem Falle kommt dem Element von größerem Umfang der chemischen Verwandtschaft auch die größere Stärke derselben zu.

Die Erkenntniß des hiernach von der Stärke der chemischen Verwandtschaft ganz unabhängigen, und deshalb streng zu unterscheidenden Umfangs der chemischen Verwandtschaft der elementaren Atome, bildet die Grundlage der neueren Entwicklung der Chemie, in welcher ein gewaltiger und noch vielverheißender Aufschwung nicht zu verkennen ist. Es sind deshalb zunächst die Betrachtungen darzulegen, welche zur Bestimmung des Umfangs der chemischen Verwandtschaft der verschiedenen elementaren Atome, zur Erkenntniß der Sättigungscapacität oder der *Werthigkeit* oder Valenz der Elemente geführt haben.

Betrachtet man die verhältnißmäßig einfach zusammengesetzten, also

aus einer geringer Anzahl von Atomen weniger Elemente bestehenden chemischen Verbindungen, welche zugleich in Gasform für ein größeres Temperaturintervall sich beständig erweisen und somit hinsichtlich ihres Molekulargewichts keinen Zweifel lassen, so treten zunächst solche Elemente hervor, von welchen 1 Atom stets nur mit 1 Atom eines anderen oder auch desselben Elements verbunden ist. Dies zeigt sich in den Verbindungen Chlor-, Brom-, Jodwasserstoff HCl, HBr, HJ, Wasserstoff H^2, Chlor Cl^2, Brom Br^2, Jod J^2. Es vermag also 1 Atom Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff nur 1 Atom Wasserstoff zu binden und umgekehrt. Man drückt diese Thatsache dadurch aus, daß man sagt, die Elemente *Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod* seien *einwerthig*, univalent; ihr Umfang der chemischen Verwandtschaft, ihre Sättigungscapacität, ihre Werthigkeit oder Valenz sei = 1: es kommt einem Atom dieser Elemente je 1 Verwandtschaftseinheit oder Bindungseinheit zu.

Von anderen Elementen verbindet sich 1 Atom mit 2 Atomen der einwerthigen Elemente, wie die Molekularformeln folgender Verbindungen zeigen: Wasser H^2O, Unterchlorigsäureanhydrid Cl^2O, Schwefelwasserstoff H^2S, Quecksilberchlorid Cl^2Hg, Quecksilberbromid Br^2Hg, Quecksilberjodid J^2Hg. Man bezeichnet demgemäß die Elemente *Sauerstoff, Schwefel, Quecksilber* als *zweiwerthige*.

Von noch anderen Elementen verbindet sich 1 Atom mit 3 Atomen einwerthiger Elemente zu in Gasform beständigen Verbindungen: Ammoniak H^3N, Phosphorwasserstoff H^3P, Phosphorchlorür Cl^3P, Arsenwasserstoff H^3As, Arsenchlorür Cl^3As, Arsenjodür $J3As$, Antimonchlorür Cl^3Sb, Wismuthchlorür Cl^3Bi, Borchlorid Cl^3Bo, Borbromid Br^3Bo. Man schreibt demgemäß dem Atom der Elemente *Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, Wismuth, Bor* 3 Verwandtschaftseinheiten zu und bezeichnet diese Elemente als *dreiwerthige*.

Wieder andere Elemente verbinden sich zu 1 Atom mit 4 Atomen einwerthiger Elemente: Sumpfgas H^4C, Methylchlorid H^3ClC, Cloroform Cl^3HC, Kohlenstofftetrachlorid Cl^4C, Siliciumtetrachlorid Cl^4Si, Zinnchlorid Cl^4Sn, Zirkoniumchlorid Cl^4Zr, Titanchlorid Cl^4Ti, weshalb man die Elemente *Kohlenstoff, Silicium, Zinn, Zirkonium, Titan* als *vierwerthige* auffaßt.

Bezüglich der Entwicklungsgeschichte der Theorie der Werthigkeit der Elemente hat neuerdings Erlenmeyer, in Anmerkungen zu seiner Rede *Ueber die Aufgabe des chemischen Unterrichts*, München 1871, 26, folgende kurze Zusammenstellung gegeben:

„Nachdem Williamson schon 1851 in seiner Abhandlung über die Constitution der Salze einbasische und zweibasische zusammengesetzte Radicale angenommen hatte, wurden zuerst von Frankland im Jahre 1853 (*Ann. Pharm.* 85, 368) Gesetzmäßigkeiten in den Verbindungsverhältnissen verschiedener Elemente erkannt und auf di Sättigungscapacität der letzteren zurückgeführt. (Frankland spricht S. 371 von di tomigen und fünfatomigen Gruppen.) Im Jahre 1854 hat Odling und in dem- se n Jahre Kekulé solche Sättigungsgesetze für zusammengesetzte und noch weitere E entarradicale aufgestellt. Im Jahre 1857 (*Ann. Pharm.* 101, 257) hat Kolbe di Anschauungsweise Frankland's adoptirt und weiter ausgedehnt auf eine Anzahl K enstoffverbindungen, indem Er dieselben von der wasserfreien Kohlensäure (C^2O^4) a tete. In demselben Jahre (*Ann. Pharm.* 1857, 104, 132) trägt dann Kekulé die erhardt nur geahnte Idee der Typen mit voller Klarheit in die Betrachtungs- der Zusammensetzung chemischer Verbindungen hinein, indem er die Typen

GERHARDT's auf ein-, zwei- und dreiatomige Elementaratome und in gewissem Sinne den Kohlensäuretypus KOLBE's auf das vieratomige Kohlenstoffatom zurückführt. Wiewohl KEKULÉ in der oben citirten und noch mehr in einer 1858 (*Ann. Pharm.* 106, 129) erschienenen Abhandlung zu erkennen giebt, daß er es für nothwendig hält, bei der Betrachtung der Constitution der chemischen Verbindungen die Constitution der Radicale ins Auge zu fassen und bis auf die Elemente zurückzugehen, so hält er doch noch an den Typen fest."

Einwerthige Atome verschiedener Elemente ersetzen sich in entsprechenden Verbindungen Atom für Atom: HBr, HCl, HJ, H^2, Br^2, J^2; OH^2, OCl^2, $HgCl^2$, $HgBr^2$, HgJ^2,PH^3, PCl^3, AsH^3, $AsCl^3$, AsJ^3, $BoCl^3$, $BoBr^3$; CH^4, CH^3Cl, $CHCl^3$, CCl^4.

Man schreibt deshalb auch weiterhin dem Fluor Einwerthigkeit zu, weil es z. B. das Chlor zu gleichen Atomzahlen ersetzt, wie folgende Verbindungen zeigen: $BoCl^3$, $BoFl^3$; $SiCl^4$, $SiFl^4$.

Wie 1 Atom eines zweiwerthigen Elements 2 Atome eines einwerthigen zu binden vermag, so kann es auch in chemischen Verbindungen an die Stelle von 2 einwerthigen Atomen treten, wie folgende Zusammenstellungen lehren: Wasser H^2O, Sauerstoff OO; Schwefelwasserstoff H^2S, Schwefel SS; Kohlentetrachlorid CCl^4, Kohlenoxychlorid CCl^2; Kohlenoxysulfid COS, Kohlendioxyd COO, Kohlensulfid CSS.

Zweiwerthige Elemente ersetzen sich unter einander zu gleichen Atomzahlen: H^2O.H^2S; CO_2, CS^2; Zinkdiäthyl $Zn(C^2H^5)^2$, Quecksilberdiäthyl $Hg(C^2H^5)^2$.

Ferner tritt ein dreiwerthiges Atom an die Stelle dreier einwerthigen: Sumpfgas CH^4, Blausäure CNH; Kohlentetrachlorid CCl^4, Cyanchlorid CNCl; Ammoniak H^3N, Stickstoff NN.

Die dreiwerthigen Elemente ersetzen sich unter einander ebenfalls zu gleichen Atomzahlen: H^3N,H^3P, H^3As; Cl^3P, Cl^3As, Cl^3Sb, Cl^3Bi, Cl^3Bo.

Die vierwerthigen Elemente endlich zeigen ebenfalls zu gleichen Atomzahlen gleichen chemischen Wirkungswerth: Cl^4C, Cl^4Si, Cl^4Sn, Cl^4Zr, Cl^4Ti.

Indem man sonach diejenigen Elemente als einwerthige auffaßt, von welchen ein Atom in seinen in Gasform beständigen Verbindungen niemals mehr als ein anderes Atom bindet oder vertritt, versteht man unter Werthigkeit oder Valenz der Elemente das Vermögen je eines Atoms derselben, eine gewisse Anzahl einwerthiger Atome zu binden oder in Verbindungen zu vertreten.

Nach den vorausgegangenen Bemerkungen über Bindung, Substitution und Werthigkeit lassen sich folgende allgemeine Sätze aufstellen:

1. Ein einwerthiges Atom R' vermag ein anderes einwerthiges Atom R' vollständig zu binden. Die Verbindungen von ausschließlich einwerthigen Atomen erscheinen demnach unter der Gestalt oder dem Typus

I: $R'R'$.

Z. B. HCl, HBr, HJ, HFl, HH, ClCl, BrBr, JJ, FlFl.

2. Ein zweiwerthiges Atom R'' vermag vollständig zu binden zwei einwerthige R' oder ein zweiwerthiges R''. Die einfachen Verbindungen eines zweiwerthigen Atoms mit Atomen von gleicher oder niedrigerer Werthigkeit erscheinen demnach unter der Gestalt oder dem Typus

$$\text{II}: 1.\ R''\begin{smallmatrix}R'\\R'\end{smallmatrix};\ 2.\ R''R''.$$

Z. B. 1. OH^2, SH^2, $HgCl^2$; 2. OO, SS.

3. Ein dreiwerthiges Atom R‴ vermag vollständig zu binden drei einwerthige R′, oder ein einwerthiges R′ und ein zweiwerthiges R″, oder ein dreiwerthiges R‴. Die einfachen Verbindungen eines dreiwerthigen Atoms mit Atomen von gleicher oder niedrigerer Werthigkeit erscheinen demnach unter der Gestalt oder dem Typus

$$\text{III}: 1.\ R'''\begin{smallmatrix}R'\\R'\\R'\end{smallmatrix};\ 2.\ R'''\begin{smallmatrix}R''\\R'\end{smallmatrix};\ 3.\ R'''R'''.$$

Z. B. 1. NH^3, PCl^3, AsJ^3, $BoBr^3$, $BoFl^3$; 2. NOCl; 3. NN.

4. Ein vierwerthiges Atom R^{IV} vermag vollständig zu binden vier einwerthige, oder zwei einwerthige und ein zweiwerthiges, oder ein einwerthiges und ein dreiwerthiges, oder zwei zweiwerthige, oder ein vierwerthiges. Die einfachen Verbindungen eines vierwerthigen Atoms mit Atomen von gleicher oder niedrigerer Werthigkeit erscheinen demnach unter der Gestalt oder dem Typus

$$\text{IV}: 1.\ R^{IV}\begin{smallmatrix}R'\\R'\\R'\\R'\end{smallmatrix};\ 2.\ R^{IV}\begin{smallmatrix}R''\\R'\\R'\end{smallmatrix};\ 3.\ R^{IV}\begin{smallmatrix}R'''\\R'\end{smallmatrix};\ 4.\ R^{IV}\begin{smallmatrix}R''\\R''\end{smallmatrix};\ 5.\ R^{IV}R^{IV}.$$

Z. B. 1. CH^4, $SnCl^4$, $SiFl^4$; 2. $COCl^2$; 3. CNH, CNCl; 4. COS, COO, CSS.

Die vorausgegangenen Betrachtungen und Folgerungen betreffen nur solche Elemente, von welchen in Gasform beständige und daher ihrer Molekulargröße nach bekannte Verbindungen vorliegen. Für die übrigen Elemente hat man die Werthigkeit abgeleitet durch Vergleichung ihrer Verbindungen mit den entsprechenden flüchtigen Verbindungen anderer Elemente von bekannter Werthigkeit. Diese Bestimmung bietet selbstverständlich eine geringere Sicherheit, als wenn man unmittelbar flüchtige Verbindungen der betreffenden Elemente selbst und insbesondere solche, welche nur ein Atom der letzteren im Molekül enthalten, hätte zu Grunde legen können. So hat man die Werthigkeit von *Barium*, *Strontium*, *Calcium*, *Magnesium* = 2 gesetzt, da die aus der specifischen Wärme im starren Zustand oder starrer Verbindungen erschlossenen Atomgewichte (s. S. 40 u. 43), als einfachsten Ausdruck des Moleküls (vergl. S. 65), der Chloride die Formeln $BaCl^2$, $SrCl^2$, $CaCl^2$, $MgCl^2$ erheischen, und man vergleicht diese Chloride mit dem flüchtigen Chlorid $HgCl^2$ des zweiwerthigen Quecksilbers. Bei der Verdoppelung des Moleküls der Chloride müßten die mit Cl^4 verbundenen Elemente als mindestens dreiwerthig aufgefaßt werden, da der Zusammenhalt z. B. der Atomgruppen Ca^2Cl^4 nur durch mindestens einfache wechselseitige Bindung der beiden Calciumatome zu erklären wäre. Die Constitution des Moleküls fände dann ihren Ausdruck durch $\begin{smallmatrix}Ca'''\!-\!Cl\\ \quad -Cl\\ |\ '''\!-\!Cl\\ Ca-Cl\end{smallmatrix}$, worin jeder Strich die wechselseitige Bindung von je einer Verwandtschaftseinheit andeutet, d. h. die gegenseitige Neutralisation von im Ganzen 2 Verwandtschaftseinheiten an einander gelagerter Atome bezeichnet.

Die Werthigkeit des *Aluminiums* und des *Eisens*, deren Atomgewichte aus ihrer specifischen Wärme unter Zugrundelegung der Dulong-Petit'schen Regel abgeleitet sind (vergl. S. 51), setzt man = 4, unter Berücksichtigung der flüchtigen Verbindungen Al^2Cl^6 und Fe^2Cl^6, welchen eine Verbindung des vierwerthigen Kohlenstoffs, nämlich C^2Cl^6, und ferner 2 ebenfalls flüchtige Verbindungen des vierwerthigen Siliciums, nämlich Siliciumsesquichlorid Si^2Cl^6 und Disiliciumhexäthyl (vergl. die Tabelle auf S. 33) $Si^2(C^2H^5)^6$ entsprechen. Der ersten z. B. giebt man die Anordnung $\begin{matrix} C\equiv Cl^3 \\ | \\ C\equiv Cl^3 \end{matrix}$, wobei die wechselseitige Bindung der beiden Kohlenstoffatome den Zusammenhang der ganzen Atomgruppe erklärt. Da nun weiterhin das *Mangan* große chemische Aehnlichkeit mit dem Eisen zeigt, so legt man ihm ebenfalls Vierwerthigkeit bei, wiewohl von ihm flüchtige Verbindungen überhaupt nicht bekannt sind.

Ueberhaupt hat man die Werthigkeit für viele der weniger bekannten und in ihren Verbindungen untersuchten Elemente, in Ermangelung sicherer Anhaltspuncte, nur nach dem anscheinend ähnlichen oder entsprechenden chemischen Verhalten mit anderen Elementen von festgestellter Werthigkeit bemessen. Es kann in solchen Fällen die Bestimmung der Werthigkeit nur als eine vorläufige, unter den gegebenen Verhältnissen einige Wahrscheinlichkeit besitzende betrachtet werden, bis die Darstellung mannigfacherer und insbesondere flüchtiger Verbindungen ein fester begründetes Urtheil zulassen wird. In dieser Weise hat man sogar 2 Elemente als wahrscheinlich fünfwerthige und 2 weitere als wahrscheinlich sechswerthige hingestellt.

In folgender Tabelle sind die Elemente nach ihrer Werthigkeit in Gruppen zusammengestellt, unter Beifügung des S. 56 entnommenen abgerundeten Atomgewichts. Ausgeschlossen mußten natürlich solche von noch unbekanntem Atomgewicht bleiben. Diejenigen Elemente, für welche die Werthigkeit aus den oben aufgeführten in Gasform beständigen Verbindungen abgeleitet wurde, sind durch Cursivschrift ausgezeichnet.

Einwerthige Elemente.

Wasserstoff	H	1	Kalium	K	39·1
Chlor	Cl	35·5	Natrium	Na	23
Brom	Br	80	Lithium	Li	7
Jod	J	127	Cäsium	Cs	133
Fluor	Fl	19	Rubidium	Rb	85·4
Silber	Ag	108			

Zweiwerthige Elemente.

Sauerstoff	O	16	Magnesium	Mg	24
Schwefel	S	32	Calcium	Ca	40
Selen	Se	79	Strontium	Sr	87·6
Tellur	Te	128	Barium	Ba	137
Quecksilber	Hg	200	Cerium	Ce	92
Kupfer	Cu	63·5	Lanthan	La	90
Kadmium	Cd	112	Didym	Di	96
Zink	Zn	65			

Dreiwerthige Elemente.

Stickstoff	N	14	*Vanadium*	V	51·3
Phosphor	P	31	*Bor*	B	11
Arsen	As	75	Gold	Au	197
Antimon	Sb	122	Thallium	Tl	204
Wismuth	Bi	210			

Vierwerthige Elemente.

Kohlenstoff	C	12	*Aluminium*	Al	27·4
Silicium	Si	28	Beryllium	Be	9·3
Zirkonium	Zr	90	Palladium	Pd	106
Titan	Ti	50	Ruthenium	Ru	104
Zinn	Sn	118	Rhodium	Rh	104
Blei	Pb	207	Platin	Pt	197
Eisen	Fe	56	Iridium	Ir	198
Mangan	Mn	55	Osmium	Os	199
Chrom	Cr	52·4	Uran	U	180
Nickel	Ni	59	Indium	In	113·4
Kobalt	Co	59			

Fünfwerthige Elemente.

Niobium	Nb	94	Tantal	Ta	182

Sechswerthige Elemente.

Molybdän	Mo	96	Wolfram	Wo	184

Unveränderlichkeit u. Wechsel der Werthigkeit.

Atomverbindungen und Molekülverbindungen.

Hinsichtlich der Werthigkeit auch der genauer untersuchten Elemente gehen die Anschauungen der Chemiker vielfach auseinander. Eine nähere Erörterung der verschiedenen Ansichten und ihrer Tragweite erscheint erst thunlich und zweckmäßig nach eingehender Darlegung und consequenter Durchführung einer derselben, und zwar der auf die S. 76 mitgetheilten Werthigkeiten sich gründenden, welche durch ihre engere Fassung der Erklärung chemischer Erscheinungen die meisten Beschränkungen auferlegt. Doch reichen die seitherigen Entwicklungen schon hin, um vorläufig die Hauptunterschiede der von verschiedenen Forschern vertretenen Anschauungen in ihren Grundzügen zu zeichnen.

Versteht man unter der Werthigkeit eines Elements das Vermögen ein[es] Atoms desselben, eine gewisse Anzahl einwerthiger Atome zu binden, od[er] in Verbindungen zu vertreten, so wird an diesem Vermögen, d. h. an de[r] Werthigkeit Nichts geändert, wenn die Bedingungen nicht gegeben sein sol[lt]en, unter welchen ein Atom im Stande ist, seine sämmtlichen Verwa[nd]tschaftseinheiten zu sättigen. Wenn in dem Sumpfgas CH^4 oder in

der Kohlensäure CO^2 die 4 Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffs durch die 4 Verwandtschaftseinheiten von 4 Wasserstoffatomen oder von 2 zweiwerthigen Sauerstoffatomen alle gebunden sind, so wird diesem Vermögen des Kohlenstoffatoms 4 Verwandtschaftseinheiten anderer Elemente zu neutralisiren durchaus nicht widersprochen durch die Existenz des Kohlenoxyds CO, in welchem den 4 Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffs nur 2 Verwandtschaftseinheiten des Sauerstoffs gegenüber stehen. Beim Zusammenkommen mit Chlor oder Sauerstoff unter geeigneten Verhältnissen nimmt ein Molekül Kohlenoxyd noch 2 Atome Chlor unter Bildung von Kohlenoxychlorid $COCl^2$, oder 1 Atom Sauerstoff unter Bildung von Kohlendioxyd CO^2 auf und sättigen sich somit die 4 Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffatoms vollständig. Von dieser Auffassung aus bezeichnet man das Kohlenoxyd als eine ungesättigte Verbindung, in welcher das Vermögen des Kohlenstoffatoms 4 Verwandtschaftseinheiten zu neutralisiren noch nicht erschöpft ist, sondern noch 2 Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffs verfügbar oder frei bleiben. Die Werthigkeit des Kohlenstoffs ist demnach eine sich stets gleich bleibende, eine constante; sie kann zwar unter Umständen nur theilweise in Anspruch genommen, aber nicht verringert oder vernichtet werden. Das Stickstoffoxyd NO, eine Verbindung des dreiwerthigen Stickstoffs mit dem zweiwerthigen Sauerstoff, bietet noch 3 — 2 = 1 Verwandtschaftseinheit des Stickstoffatoms, welche in der Verbindung ClNO durch das einwerthige Choratom neutralisirt ist. Ebenso ist in dem Kalomel oder Quecksilberchlorür, insofern es zulässig ist, demselben die Formel HgCl zu geben (vergl. die betreffende Anmerkung **) zu der Tabelle auf S. 32), eine der beiden Verwandtschaftseinheiten des Quecksilbers noch ungesättigt und kann durch Zutritt eines weiteren Chloratoms unter Uebergang des Quecksilberchlorürs HgCl in das als Sublimat bezeichnete Quecksilberchlorid $HgCl^2$ neutralisirt werden. Das Quecksilber selbst, dessen Atom Hg zugleich das Molekül darstellt, hat im freien Zustand 2 ungesättigte Verwandtschaftseinheiten, es besitzt das Vermögen 2 Verwandtschaftseinheiten anderer Elemente zu binden, seine Werthigkeit ist, auch wenn diese Neutralisation noch nicht stattgefunden, hat = 2 und nicht etwa = 0, sie ist eine constante Größe.

Nach der gegebenen Begriffsbestimmung ist also die Werthigkeit oder Valenz irgend eines Elements eine unter allen Umständen beständige Größe, indem das Sättigungsvermögen der elementaren Atome ebenso eine unveränderliche Eigenschaft ausdrückt wie das relative Gewicht derselben unveränderlich ist, und wie bis jetzt nirgends die Nöthigung vorliegt, von der Auffassung abzugehen, wonach die elementaren Atome die einzig unwandelbaren Größen der Chemie sind.

Eine der eben dargelegten Ansicht zunächst nicht in der Sache widersprechende, sondern nur in der Ausdrucksweise zu ihr im Gegensatz stehende vielfach verbreitete Anschauung gründet sich auf eine verschiedene Definition von Werthigkeit. Faßt man nämlich die Valenz eines Elements nicht auf als das Bindungs- oder Sättigungsvermögen, sondern als den jeweiligen Substitutionswerth oder Wirkungswerth, als die Aequivalentigkeit desselben in seinen verschiedenen Verbindungen [vergl. z. B. A. Geuther u. A. Michaelis (*Jenaische Zeitschr.* 1871, 6, 242)], so kann dieselbe dann eine

wechselnde Größe für ein und dasselbe Element sein. Dieser Begriffsbestimmung zufolge erscheint der Kohlenstoff im Sumpfgas CH^4 und in dem Kohlendioxyd CO^2 als vierwerthig; im Kohlenoxyd CO als nur zweiwerthig, da er hier ebenso fungirt wie 2 Atome Wasserstoff im Wasser H^2O, dieselben gewissermaßen vertritt. Nach dieser Anschauung wird also die Werthigkeit nicht als absolutes Bindungsvermögen aufgefaßt, sondern als der Ausdruck der jeweiligen Verbindungsverhältnisse, welche unter verschiedenen Umständen verschieden sein können.

Es liegt nahe, daß von diesem Standpunct der wechselnden Valenz aus die Vorstellungen über die Anordnung der elementaren Atome in complicirten zusammengesetzten Verbindungen mehr der Willkür überlassen bleiben, da für die Atome der zusammensetzenden Elemente häufig die Wahl zwischen mehreren Werthigkeiten freisteht. Dieser Spielraum für willkürliche Annahmen wird noch dadurch erweitert, daß die einer wechselnden Valenz huldigenden Chemiker für die Bestimmung des verschiedenen Betrags der Werthigkeit sich zudem vielfach auf Verbindungen stützen, welche in Gasform entweder überhaupt nicht bestehen, oder nur innerhalb enger Temperaturgrenzen in beschränktem Maße beständig sind; während man dagegen die Bestimmung der constanten Valenz oder des absoluten Bindungsvermögens in letzter Linie auf beständige gasförmige Verbindungen zu gründen versucht.

Es findet also nebenbei zwischen den Anhängern der constanten Werthigkeit und solcher einer wechselnden Valenz noch eine Meinungsverschiedenheit statt, bezüglich der Feststellung der Grenze zwischen den 2 Hauptgruppen chemischer Verbindungen, welche die Chemie zu unterscheiden nicht umhin kann, zwischen den Atomverbindungen und den Molekülverbindungen.

Die Atomverbindungen sind solche chemische Verbindungen, in welchen die elementaren Atome durch gegenseitige Sättigung der ihnen zukommenden chemischen Verwandtschaftseinheiten oder Bindungseinheiten zusammengehalten werden. Der Chlorwasserstoff HCl ist eine Atomverbindung insofern die Verwandtschaftseinheit des Wasserstoffatoms durch diejenige des Chloratoms neutralisirt wird und umgekehrt; Wasser H^2O ist eine Atomverbindung insofern die 2 Verwandtschaftseinheiten des Sauerstoffatoms durch die 2 Verwandtschaftseinheiten von 2 Wasserstoffatomen gebunden werden; Sumpfgas CH^4 ist eine Atomverbindung insofern die 4 Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffatoms durch 4 Wasserstoffatome gesättigt werden; Kohlenoxyd CO ist ebenfalls eine Atomverbindung, insofern 2 von den Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffs durch die 2 Verwandtschaftseinheiten des Sauerstoffs gebunden sind. Die letzte Verbindung CO ist jedoch vom Standpunct der constanten Werthigkeit eine un esättigte Atomverbindung, indem das Kohlenstoffatom noch 2 Stellen bie et, an welche sich entweder 2 einwerthige Atome wie im Kohlenoxych rid $COCl^2$ oder 1 zweiwerthiges Atom wie im Kohlendioxyd CO^2 anla rn können. Vom Standpunct der wechselnden Valenz dagegen wandelt si der zweiwerthige Kohlenstoff der gesättigten Atomverbindung CO bei A ahme von Cl^2 oder O in vierwerthigen Kohlenstoff um.

In den *Molekülverbindungen* sind Moleküle nähere Bestandtheile,

welche zusammengehalten werden, nicht in Folge wechselseitiger Bindung von in letzter Linie den in ihnen enthaltenen elementaren Atomen entstammenden Verwandtschaftseinheiten, sondern durch wechselseitige Gesammtanziehungen, welche die einzelnen Moleküle als solche auf einander ausüben, wobei die Gesammtanziehung eines Moleküls aufzufassen ist als die Resultirende der von den einzelnen es zusammensetzenden Atomen ausgeübten Anziehungen. Zu den Molekülverbindungen rechnet man z. B. alle sogenannten krystallwasserhaltigen Verbindungen. Von diesen ist z. B. das Chlorbariumhydrat $BaCl^2,2H^2O$ eine Verbindung von 1 Molekül Chlorbarium $BaCl^2$, welches keine freien Verwandtschaftseinheiten der es zusammensetzenden Atome mehr bietet, mit 2 Molekülen Wasser H^2O, für deren jedes dasselbe der Fall ist. Ferner ist in den Krystallen der Körper eine größere Zahl chemischer Moleküle zu einer in sich enger geschlossenen Molekülgruppe, zu einem Krystallmolekül vereinigt, und solche Krystallmoleküle bilden dann die näheren Bestandtheile der krystallisirten Körper.

Während es nun kaum Chemiker geben mag, welche von der Auffassung der krystallwasserhaltigen Verbindungen als Molekularverbindungen zwischen Wasser und dem betreffenden anderen Körper abweichen oder wenigstens für die ausschließliche Darstellung derselben als Atomverbindungen eine ins Einzelne gehende Erklärung vertreten möchten, ist betreffs anderer Verbindungen weniger Uebereinstimmung vorhanden. So z. B. schreiben die Anhänger der constanten Werthigkeit dem Jodatom nur eine Verwandtschaftseinheit zu, weil keine gasförmige Verbindung des Jods existirt, in welcher Jod mehr als ein einwerthiges Atom bände oder vertrete, und fassen demgemäß die nicht flüchtige Verbindung JCl^3 als eine Molekülverbindung von Chlorjod JCl mit Chlor Cl^2 als JCl,Cl^2 auf. Die Anhänger der wechselnden Valenz dagegen tragen jedenfalls größtentheils kein Bedenken, das Jodtrichlorid als eine Atomverbindung auszugeben, in welcher das sonst auch einwerthige Jod als dreiwerthiges Atom fungire, obgleich das JCl^3 weder selbst noch eine entsprechende Verbindung in Gasform besteht.

Weil nun die Annahme einer constanten, unmittelbar oder mittelbar auf das Vorkommen in Gasform beständiger Verbindungen sich gründenden Werthigkeit der Erklärung chemischer Zusammensetzung und chemischer Vorgänge größere Beschränkungen auferlegt und weniger Spielraum für verschiedene Auffassungen läßt, so soll zunächst die Zusammensetzung chemischer Verbindungen unter Zugrundelegung dieser constanten Werthigkeit der elementaren Atome betrachtet werden. Es wird dann nach consequenter Durchführung dieser Anschauung der Uebergang zur Zugrundelegung wechselnder Valenz und die Entwicklung der hieraus fließenden Vorstellungen über die Zusammensetzung chemischer Verbindungen keine besonderen Schwierigkeiten bieten und in verhältnißmäßig kurzer Behandlung erledigt werden können, sowohl was die in dem speciellen Theil der 6. Auflage des Handbuchs von Gmelin durchgeführte Anschauung anlangt, als auch was die mehr oder weniger abweichenden Besonderheiten betrifft, welche hier und da ihre Vertretung finden und insoweit theilweise berührt werden sollen, als dies zum Verständniß und zur Beurtheilung derselben und der hierauf sich gründenden chemischen Anschauungen geboten erscheint.

Bei Annahme einer constanten Werthigkeit könnte immerhin noch in einigen Fällen das Bestehen verschiedener dampfförmiger Verbindungen in Zweifel lassen, welche Größe für die Werthigkeit eines Atoms zu wählen sei. So kennt man in Dampfform neben der Verbindung PCl^3 auch die Verbindung PCl^5. Trotzdem soll der Phosphor als dreiwerthig und nicht als fünfwerthig angenommen und die Verbindung PCl^5 als eine Molekülverbindung von PCl^3 mit Cl^2 aufgefaßt werden, da das Phosphorpentachlorid in Dampfform nur äußerst geringe Beständigkeit zeigt und schon bei Temperaturen, bei welchen es die Dampfform überhaupt erst annimmt, theilweise in Phosphortrichlorid PCl^3 und Chlor Cl^2 zerfällt. Nach Dampfdichtebestimmungen von CAHOURS (*J. B.* 1847 u. 1848, 364); nach Diffusionsversuchen von WANKLYN und ROBINSON (*J. B.* 1863, 88); nach Beobachtungen der Farbenänderung des von Phosphorpentachlorid gelieferten Dampfs bei steigender Temperatur von H. DEVILLE (*J. B.* 1866, 40). Es ist diese Annahme nicht unstatthaft, weil das Bestehen von Molekülverbindungen in Gasform auch theoretisch nicht ausgeschlossen ist [NAUMANN (*Deutsche Ges. Ber.* 1869, 345 und den späteren Abschnitt über Molekülverbindungen)], wenn auch eine geringe Beständigkeit der gasförmigen Molekülverbindungen, ein leichtes Zerfallen derselben bei steigender Temperatur in die zusammensetzenden Moleküle wahrscheinlich ist. Aus ähnlichen Gründen sind auch Stickstoff, Arsen, Wismuth, Antimon in Rücksicht auf die in Gasform beständigen Verbindungen NH^3, AsH^3, $SbCl^3$, $BiCl^3$ u. a. (vergl. die Tabelle auf S. 32) den dreiwerthigen Elementen zugezählt worden und nicht den fünfwerthigen, da die Verbindungen Salmiak NH^3,HCl, Antimonpentachlorid $SbCl^3,Cl^2$ und die entsprechenden in Gasform entweder überhaupt nicht existiren, oder mindestens sehr unbeständig sind. In all diesen Fällen also geben die vorliegenden Thatsachen der ebenfalls engeren Annahme der niedrigeren Werthigkeit den Vorzug.

Die den folgenden Betrachtungen und Entwicklungen zu Grunde liegenden und schon der Begriffsbestimmung nach als constant aufzufassenden Werthigkeiten der Elementatome sind schon auf S. 76 mitgetheilt worden.

Denkbare und zugelassene Structurformeln.

Die Chemie begnügt sich gegenwärtig nicht mehr damit in der S. 64 erörterten Weise die atomistischen Molekularformeln der einzelnen chemischen Verbindungen aufzustellen, sondern sie sucht unter Zugrundelegung der Werthigkeit der elementaren Atome aus den Eigenschaften, der Bildungsweise und den chemischen Umsetzungen die *Constitution* der Verbindungen zu ermitteln, d. h. die Anordnung der elementaren Atome zu einem Molekül der Verbindung. Ein Ausdruck in Zeichen, in welcher Weise die ein Molekül zusammensetzenden Atome vermöge ihrer Werthigkeit verbunden sind, heißt *Structurformel*. Für letztere bedarf man außer den Atomzeichen der Elemente noch Bindungszeichen. Als solche genügen

Striche zwischen den Zeichen der durch wechselseitige Sättigung von Verwandtschaftseinheiten verbundenen Atome. Die Structurformel H-Cl drückt aus, daß in dem Chlorwasserstoffmolekül das einwerthige Wasserstoffatom und das einwerthige Chloratom durch gegenseitige Bindung je einer Verwandtschaftseinheit vereinigt sind. Die Structurformel H-O-H besagt, daß in dem Wassermolekül die einwerthigen Wasserstoffatome beide an das zweiwerthige Sauerstoffatom gekettet sind. Die Structurformel des Kohlendioxyds O=C=O zeigt die doppelte Bindung eines jeden der beiden zweiwerthigen Sauerstoffatome durch das vierwerthige Kohlenstoffatom an. Die Structurformel des Wasserstoffs H-H bezeichnet die einfache, diejenige des Sauerstoffs O=O die doppelte; diejenige des Stickstoffs N≡N die dreifache gegenseitige Bindung gleichartiger Atome. Will man freie Verwandtschafts- oder Bindungseinheiten besonders hervorheben, so kann dies durch Striche geschehen, welche von dem Atomzeichen eines Elements ausgehen, ohne auf ein anderes Atomzeichen hinzuweisen. Die Structurformel des Stickoxyds -N=O besagt, daß von den 3 Verwandtschaftseinheiten des Stickstoffatoms 2 durch doppelte Bindung des zweiwerthigen Sauerstoffatoms gesättigt werden, die dritte aber frei bleibt. Die Structurformel des Kohlenoxyds =C=O drückt die zweifache Bindung des Sauerstoffs und das Ungesättigtbleiben von 2 Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffs aus; die einfacheren Structurformeln N=O und C=O deuten dasselbe an, wenn man sich erinnert, daß der Stickstoff dreiwerthig und der Kohlenstoff vierwerthig ist.

Je geringer die Zahl der zu einem Molekül vereinigten Atome und je geringer zugleich die Werthigkeit der letzteren ist, um so leichter läßt sich im allgemeinen die Bindungsweise der Atome, die Constitution der Verbindung beurtheilen und die Structurformel aufstellen, wegen der vergleichsweise geringen Zahl der möglichen Combinationen, unter welchen die wirklich statthabende herauszufinden ist.

In den Verbindungen einwerthiger Elemente unter einander kann nur die Verwandtschaftseinheit eines Atoms durch diejenige eines zweiten Atoms in Anspruch genommen werden. Einwerthige Elemente vermögen nur aus 2 Atomen bestehende, nur zweiatomige Moleküle zu bilden, wie folgende gasförmige, also ihrem Molekül nach genau bestimmte Verbindungen beweisen. Chlorwasserstoff HCl, Bromwasserstoff HBr, Jodwasserstoff HJ, Wasserstoff H^2, Chlor Cl^2, Brom Br^2, Jod J^2. Demgemäß haben alle Atomverbindungen von nur einwerthigen Elementen die allgemeine Form R'-R', oder um specielle Fälle der Vergleichung zu Grunde zu legen, die Atomverbindungen der einwerthigen Elemente entsprechen alle der Constitution des Wasserstoffs H-H, oder des Chlorwasserstoffs H-Cl; sie sind nach dem Typus Wasserstoff oder Chlorwasserstoff zusammengesetzt. Diese Constitution dehnt man folgerichtig auch auf die in Gasform nicht untersuchten Verbindungen als einwerthig betrachteter Elemente, wie Kaliumchlorid KCl, Natriumbromid NaBr, Silberjodid AgJ u. s. w. aus.

Verbindungen von mehr einwerthigen Atomen wie JCl^3 sind bis jetzt überhaupt nicht in Gasform dargestellt und deshalb als Molekülverbindungen wie JCl,Cl^2 aufzufassen. Erst dann, wenn die angeführte und entsprechende Verbindungen in Gasform Beständigkeit zeigen würden, wären

sie als Atomverbindungen anzuerkennen. Es müßte dann aber das Jod auch als dreiwerthiges Element aufgefaßt werden und würde damit aufhören, in den vorstehenden Betrachtungen über die Constitution der Verbindungen einwerthiger Elemente eingeschlossen zu sein, und könnte demgemäß auch nicht gegen die Richtigkeit derselben sprechen.

Die Verbindungen eines zweiwerthigen Atoms bieten schon einige Mannigfaltigkeit. Zunächst kann sich ein zweiwerthiges Atom mit 2 einwerthigen vereinigen: Wasser H-O-H, unterchloriges Säureanhydrid Cl-O-Cl, Schwefelwasserstoff H-S-H, Quecksilberchlorid Cl-Hg-Cl, Quecksilberbromid Br-Hg-Br, Quecksilberjodid J-Hg-J. Alle diese flüchtigen Verbindungen entsprechen dem Typus $R^{I}-R^{II}-R^{I}$ oder, wenn man einen besonderen Fall der Vergleichung zu Grunde legen will, dem Typus Wasser H-O-H.

Die Verbindung eines zweiwerthigen Atoms mit nur einem einwerthigen wäre als eine ungesättigte aufzufassen, indem eine Verwandtschaftseinheit des zweiwerthigen Atoms ungesättigt bleiben müßte, wie in dem Quecksilberchlorür -Hg-Cl, wenn demselben wirklich die vorstehende Molekularformel und nicht etwa die Formel Hg^2Cl^2 zukommen sollte. Vergl. hierüber die 2. Anmerkung zu der Tabelle auf S. 32.

Statt durch 2 einwerthige Atome können die 2 Verwandtschaftseinheiten eines zweiwerthigen Atoms auch durch 1 zweiwerthiges Atom gebunden werden, wie in den Molekülen der Elemente Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur, in welchen gemäß den bekannten Gasdichten je 2 Atome als durch doppelte Bindung vereinigt gedacht werden: O=O, S=S, Se=Se, Te=Te. Die zweiatomigen Moleküle dieser Elemente ließen sich zwar auch als ungesättigte Verbindungen betrachten, in welchen die beiden zweiwerthigen Atome durch wechselseitige Sättigung von nur je einer Verwandtschaftseinheit, nur durch einfache Bindung vereinigt wären und von jedem Atom 1 Verwandtschaftseinheit frei bliebe: -O-O-, -S-S- u. s. w. Aber eine solche Auffassung entbehrt der thatsächlichen Stütze. Die zu erwartende leichte Verbindungsfähigkeit etwaiger Atomgruppen von der Constitution $-R^{II}-R^{II}-$ mit 2 einwerthigen Atomen zu Verbindungen der Form $R^{I}-R^{II}-R^{II}-R^{I}$ fehlt in Wirklichkeit bei dem Sauerstoff, dem Schwefel und den entsprechenden Körpern. Ferner widerspricht ihr bezüglich des Sauerstoffs auch die Thatsache, daß der gewöhnliche Sauerstoff weniger leicht oxydirend wirkt als das Ozon, und letzteres theilweise in Sauerstoff übergeht oder solchen zurückläßt bei gewissen Oxydationen, welches Verhalten in der Structurformel -O-O- des Sauerstoffs keine Erklärung finden würde, weil eine schwächere Bindung der Sauerstoffatome des Ozons nicht denkbar wäre. Man läßt aus den erwähnten Gründen allgemein nur die Annahme zu, daß in den aus 2 zweiwerthigen Atomen bestehenden Molekülen die Atome durch doppelte Bindung an einander gekettet seien, so daß keine freien Verwandtschaftseinheiten mehr bleiben, sondern eine vollständig gesättigte Verbindung vorliegt.

Für die Verbindungen eines dreiwerthigen Atoms mit 3 einwerthigen ist nur eine Bindungsweise denkbar, welche ausgedrückt ist durch die Structurformel $R^{III}{<}^{R^{I}}_{R^{I}}{-}R^{I}$, z. B. Ammoniak $N{<}^{H}_{H}{-}H$.

Die Combination von einem dreiwerthigen mit einem zweiwerthigen und einem einwerthigen Atom, läßt die durch folgende Structurformeln bezeichneten Bindungsweisen als denkbar erscheinen, von welchen die aus nachher zu erwähnenden Gründen nicht zugelassenen eingeklammert sind:

$$R''' \begin{smallmatrix} = R'' \\ - R' \end{smallmatrix}, \ (=R'''-R''-R'), \ (-R''' \begin{smallmatrix} - R''- \\ - R' \end{smallmatrix});$$

$$\text{z. B. } N \begin{smallmatrix} = O \\ - Cl \end{smallmatrix}, \ (=N-O-Cl), \ (-N \begin{smallmatrix} - O- \\ - Cl \end{smallmatrix}).$$

sogenannte chlorsalpetrige Säure.

Für die Verbindung von 2 dreiwerthigen Atomen lassen sich ebenfalls 3 verschiedene Structurformeln aufstellen:

$$R''' \equiv R''', \ (-R''' = R''' -), \ (= R''' - R''' =);$$

$$\text{z. B. } N \equiv N, \ (-N=N-), \ (=N-N=).$$

Stickstoff.

Die Verbindungen eines vierwerthigen Elements ermöglichen noch viel mannigfachere Anschauungen, wie folgende Structurformeln einiger Kohlenstoffverbindungen andeuten:

$$C \begin{smallmatrix} / H \\ - H \\ - H \\ \backslash H \end{smallmatrix}; \quad O=C \begin{smallmatrix} - Cl \\ - Cl \end{smallmatrix}, \quad (-O-\overset{|}{C} \begin{smallmatrix} - Cl \\ - Cl \end{smallmatrix}), \quad (Cl-O-\overset{|}{\underset{|}{C}}-Cl);$$

Sumpfgas. Kohlenoxychlorid.

$$O=C=O, \quad (-O-\overset{|}{C}=O), \quad (-O-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O-), \quad (-O-O-C\equiv).$$

Kohlensäure.

$$H-C \equiv N, \quad (H-\overset{|}{C}=N-), \quad (H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-N=), \quad (=C=N-H), \quad (\equiv C-\overset{|}{N}-H).$$

Cyanwasserstoff.

Die Thatsache, daß die in den 3 vorstehenden Absätzen als leicht zu vermehrende Beispiele aufgeführten Körper nicht die Verbindungsfähigkeit mit weiteren Atomen zeigen, wie sie bei unzweifelhaft ungesättigten Verbindungen, wie Kohlenoxyd =C=O, Stickoxyd -N=O und anderen, wirklich statt hat, rechtfertigt die Anschauung, wonach man dieselben als gesättigte Verbindungen betrachtet und die eingeklammerten Structurformeln mit freien Verwandtschaftseinheiten, als in der Erfahrung nicht begründet, für unzulässig hält. Der fernere Umstand, daß von den denkbaren Verbindungen immer nur eine wirklich existirt in den oben erwähnten Fällen, daß z. B. nur eine Verbindung der atomistischen Molekularformel CNH und nicht 5 oder 4 bekannt sind, spricht ebenfalls für eine möglichst vollständige gegenseitige Sättigung der Verwandtschaftseinheiten. In den betrachteten Fällen ist immer auch nur eine gesättigte Verbindung möglich, gegenüber mehreren ungesättigten, die in ihrem Bestehen einander ja nicht ausschließen würden. Man darf daher folgern, daß die einzige wirklich existirende Verbindung der einzig möglichen gesättigten entspricht. Zugleich geht hieraus hervor, daß die Zahl der wirklich vorkommenden Fälle ungleich geringer ist, als die Zahl der denkbaren. Es würde deshalb als eine höchst unfruchtbare und endlose Arbeit erscheinen, wenn man alle

möglichen Fälle der Structur gegebener Atome gemäß der ihnen zukommenden Werthigkeiten erörtern wollte. Man beschränkt sich im Allgemeinen darauf, die Constitution wirklich beobachteter Verbindungen in einer den Thatsachen entsprechenden, möglichst einfachen und folgerichtigen Weise zu erklären, und nimmt demgemäß für die aufgeführten, wie für unzählige andere Verbindungen unter Wahrung der constanten Werthigkeit der Elemente eine *möglichst vollständige gegenseitige Sättigung der Verwandtschaftseinheiten an.*

Radikale, deren Constitution und Werthigkeit.

Die Constitution verwickelterer, eine größere Zahl von elementaren Atomen im Molekül einschließender chemischer Verbindungen sucht man zu ermitteln unter Vergleichung ihres Verhaltens mit demjenigen einfacher zusammengesetzter Verbindungen. Wenn z. B.

$$HJ + KOH = KJ + HOH$$

Jodwasserstoff. Kaliumhydroxyd. Kaliumjodid. Wasser.

und

$$CH^3J + KOH = KJ + CH^3OH,$$

Methyljodid. Kaliumhydroxyd. Kaliumjodid. Methylalkohol.

so drückt man dieses entsprechende Verhalten von Jodwasserstoff HJ und von Methyljodid CH^3J, beziehungsweise von H und von CH^3, in der Weise aus, daß man die offenbar einwerthige, noch eine freie Verwandtschaftseinheit des Kohlenstoffs bietende Atomgruppe $-C\begin{smallmatrix}\diagup H\\ -H\\ \diagdown H\end{smallmatrix}$ mit dem einwerthigen elementaren Atom H vergleicht. Die Verbindungen des letzteren entsprechen sowohl in der Zusammensetzung als auch durch das vielfache Statthaben vergleichbarer Umsetzungen den Verbindungen der Atomgruppe CH^3. Die Existenz und das Verhalten von Methyljodid $(CH^3)J$, Jodwasserstoff HJ; Methylalkohol $(CH^3)OH$, Wasser HOH; Dimethyläther $(CH^3)O(CH^3)$, Wasser HOH; Methylamin $(CH^3)NH^2$, Ammoniak HNH^2; Dimethyl $(H^3C)(CH^3)$, Methylwasserstoff $H(CH^3)$, Wasserstoff HH und vieler anderer Verbindungen beweisen dies. In ganz gleicher Weise findet sich die Atomgruppe C^2H^5 an Stelle eines Wasserstoffatoms, indem dieselbe ebenfalls noch eine Verwandtschaftseinheit bietet: $H^3{\equiv}C\text{-}\overset{|}{C}{=}H^2$. Auch aus anderen elementaren Atomen in verschiedener Zahl zusammengesetzte Atomgruppen bilden entsprechende Verbindungen, wie ein einwerthiges Elementatom, z. B. wie ein Chloratom, und diese zeigen dann auch entsprechende Umsetzungen:

$$HCl + K(OH) = H(OH) + KCl.$$

Chlorwasserstoff. Kaliumhydroxyd. Wasser. Kaliumchlorid.

$$H(NO^3) + KOH = HOH + KNO^3$$

Salpetrige Säure. Kaliumhydroxyd. Wasser. Kaliumnitrit.

$$H(C^2H^3O^2) + KOH = HOH + K(C^2H^3O^2).$$

Essigsäure. Kaliumhydroxyd. Wasser. Kaliumacetat.

Die Atomgruppen NO^3 und $C^2H^3O^2$ bilden also mit einem Atom Wasserstoff oder Kalium Verbindungen wie das einwerthige Atom Chlor und gehen wie letzteres bei den aufgeführten Umsetzungen aus der Wasserstoffverbindung unverändert in die Kaliumverbindung über.

Auch zweiwerthige Elementatome können durch Atomgruppen vertreten werden:

$HgCl^2$,	$(C^2H^4)Cl^2$,	$(CO)Cl^2$,	$(SO^2)Cl^2$;
Quecksilberchlorid.	Aethylenchlorid.	Kohlenoxychlorid.	Sulfurylchlorid.
HgO,	$(C^2H^4)O$,	$(CO)O$,	$(SO^2)O$.
Quecksilberoxyd.	Aethylenoxyd.	Kohlendioxyd.	Schwefeltrioxyd oder Schwefelsäureanhydrid.

Von den in vorstehenden Chlor- und Sauerstoffverbindungen das Quecksilberatom vertretenden und deshalb gleich diesem als zweiwerthig zu betrachtenden Atomgruppen erklärt sich diese Zweiwerthigkeit für C^2H^4 und besonders für CO leicht aus der Werthigkeit der Bestandtheile in Gemäßheit von seither mitunter schon angestellten Betrachtungen: $H^2{=}\overset{|}{C}{-}\overset{|}{C}{=}H^2$ und $={C}{=}O$.

Ebenso giebt es Atomgruppen, welche dreiwerthigen, solche welche vierwerthigen und solche welche noch höher werthigen elementaren Atomen entsprechen, in Verbindungen wie bei Umsetzungen dieser Verbindungen.

Atomgruppen, welche noch eine oder mehrere Bindungseinheiten oder Verwandtschaftseinheiten bieten und sich daher in vieler Beziehung wie gleichwerthige elementare Atome verhalten, bezeichnet man als *Radikale.* Daß ein Radikal, eine mit freien Verwandtschaftseinheiten begabte Atomgruppe, sich nicht unter allen Umständen ganz wie ein gleichwerthiges elementares Atom verhalten kann, lehrt von vornherein schon die Berücksichtigung, daß das Radikal ja eben aus elementaren Atomen besteht, also noch theilbar ist, während einem elementaren Atom diese Eigenschaft abgeht.

Die Vergleichung von freie Verwandtschaftseinheiten bietenden Atomgruppen mit elementaren Atomen erleichtert die Uebersicht über die Zusammensetzung und das Verhalten chemischer Verbindungen, wie sie in der Entwicklung der Chemie wesentlich zur Vermehrung des Wissens und zum Fortschritt der Erkenntniß beigetragen hat. Nachstehend folgt deshalb eine nähere Betrachtung der Eigenschaften und insbesondere der Werthigkeit der Radikale, welche ihrerseits in letzter Linie auf die Werthigkeit der sie zusammensetzenden elementaren Atome zu gründen ist.

Zu einem Einblick in die *Constitution und die hierdurch bedingte Werthigkeit der Radikale* gelangt man wohl am zweckmäßigsten auf synthetischem Wege, wenn man die möglichen Combinationen gegebener elementarer Atome zu Atomgruppen mit noch freien Verwandtschaftseinheiten untersucht, und zwar beginnend mit wenigen Atomen von geringeren Werthigkeiten und allmählich aufsteigend zu der Combination zahlreicher Atome von den mannigfachsten Werthigkeiten, unter vorwiegender Anlehnung an wirklich beobachtete Fälle.

Die Combination zweier einwerthiger Atome kann kein Radikal erzeugen, sondern nur gesättigte Verbindungen von dem Typus HCl, welche daher ihrerseits nur Molekülverbindungen bilden können, wie NH^3,HCl.

Die Combination von mehreren einwerthigen Atomen unter gegenseitiger Sättigung von Verwandtschaftseinheiten ist überhaupt nicht möglich.

Die Combination eines zweiwerthigen Atoms mit einem einwerthigen erzeugt ein einwerthiges Radikal wie OH, OCl, SH in den Verbindungen Wasser H-OH, Kaliumhydroxyd K-OH, unterchlorige Säure H-OCl, Kaliumhypochlorit K-OCl, Schwefelwasserstoff H-SH, Kaliumhydrosulfid K-SH, mit den der Annahme vorstehender Radikale entsprechenden Umsetzungen:

$$\underset{\text{Unterchlorige Säure.}}{ClO\text{-}H} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd.}}{K\text{-}OH} = \underset{\text{Wasser.}}{H\text{-}OH} + \underset{\text{Kaliumhypochlorit.}}{ClO\text{-}K},$$

$$\underset{\text{Kaliumhydrosulfid.}}{K\text{-}SH} + \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{HCl} = \underset{\text{Schwefelwasserstoff.}}{H\text{-}SH} + \underset{\text{Kaliumchlorid.}}{KCl}.$$

Die Combination von einem zweiwerthigen mit 2 einwerthigen Atomen erzeugt kein Radikal, sondern nur eine gesättigte Verbindung nach dem Typus HOH.

Die Combination von 2 zweiwerthigen Atomen erzeugt bei einfacher Bindung ein zweiwerthiges Radikal: -S-O- im Thionylchlorid $SOCl^2$, Schwefeldioxyd SOO, bei der Umsetzung:

$$\underset{\text{Thionylchlorid.}}{SOCl^2} + \underset{\text{Ammoniak.}}{4NH^3} = \underset{\text{Thionylamid.}}{H^2N\text{-}S\text{-}O\text{-}NH^2} + \underset{\text{Salmiak.}}{2(NH^3,HCl)};$$

ferner -S-S- im Halbchlorschwefel S^2Cl^2; -Cu-Cu- im Kupferchlorür Cu^2Cl^2. Bei doppelter wechselseitiger Bindung zweier zweiwerthigen Atome entstehen gesättigte Moleküle, wie Sauerstoff O^2, Schwefel S^2 u. s. w.

Wie die einfache Bindung von 2 zweiwerthigen Atomen ein zweiwerthiges Radikal erzeugt, so kann durch die Combination von 3 und überhaupt jeder beliebigen Anzahl von zweiwerthigen Atomen immer nur ein zweiwerthiges Radikal entstehen, da jedes weitere Atom 2 Verwandtschaftseinheiten zubringt, aber für dessen Bindung ebenfalls 2 Verwandtschaftseinheiten in Anspruch genommen werden: das Radikal Sulfuryl -S-O-O- in den Verbindungen Sulfurylchlorid SO^2Cl^2, Sulfurylbromid SO^2Br^2, Chlorhydrosulfat $(SO^2){-OH \atop -Cl}$, Schwefelsäure $(SO^2){-OH \atop -OH}$, unterschweflige Säure $(SO^2){-OH \atop -SO}$, Schwefeltrioxyd oder Schwefelsäureanhydrid SO^2O, bei den Umsetzungen:

$$\underset{\text{Schwefelsäure.}}{(SO^2){-OH \atop -OH}} + \underset{\text{Phosphorchlorid.}}{PCl^5} = \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{HCl} + \underset{\text{Phosphoroxychlorid.}}{POCl^3} + \underset{\text{Chlorhydrosulfat.}}{(SO^2){-OH \atop -Cl}},$$

$$\underset{\text{Chlorhydrosulfat.}}{(SO^2){-OH \atop -Cl}} + \underset{\text{Phosphorchlorid.}}{PCl^5} = \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{HCl} + \underset{\text{Phosphoroxychlorid.}}{POCl^3} + \underset{\text{Sulfurylchlorid.}}{SO^2Cl^2}.$$

Die Constitution des Ozons (vergl. S. 63 u. 83) $\overset{O-O}{\underset{O}{\diagdown\;\diagup}}$ läßt die Annahme eines zweiwerthigen Radikals -O-O- zu. Diese zweiwerthige Atomgruppe geht z. B. aus der Bariumverbindung in die Wasserstoffverbindung oder in die Verbindung mit gewissen einwerthigen Säureradikalen als Ganzes über:

$$\underset{\text{Bariumhyperoxyd.}}{O^2Ba} + \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{2HCl} = \underset{\text{Bariumchlorid.}}{BaCl^2} + \underset{\text{Wasserstoffhyperoxyd.}}{O^2H^2};$$

$$O^2Ba + 2C^7H^5OCl = BaCl^2 + O^2{-C^7H^5O \atop -C^7H^5O}.$$

Bariumhyperoxyd. Benzoylchlorid. Bariumchlorid. Benzoylhyperoxyd.

Die Combination eines dreiwerthigen Atoms mit einem einwerthigen erzeugt ein zweiwerthiges Radikal wie HN= bei der Umsetzung:

$$2CH^3J + HNH^2 = HN(CH^3)^2 + 2HCl$$

Methyljodid. Ammoniak. Dimethylamin. Chlorwasserstoff.

und HP= bei der Umsetzung:

$$2C^2H^5J + HPH^2,HJ + ZnO = HP(C^2H^5)^2,ZnJ + H^2O.$$

Aethyljodid. Phosphoniumjodid. Zinkoxyd. Diäthylphosphin. Zinkjodid. Wasser

Die Combination eines dreiwerthigen mit 2 einwerthigen Atomen erzeugt ein einwerthiges Radikal: H^2N- in den Verbindungen Ammoniak H^2NH, Methylamin H^2NCH^3, Anilin $H^2NC^6H^5$, Kaliumamid H^2NK, Acetamid $H^2NC^2H^3O$ und vielen anderen; sowie z. B. bei der Umsetzung:

$$H^2NH + CH^3Cl = H^2NCH^3 + HCl;$$

Ammoniak. Methylchlorid. Methylamin. Chlorwasserstoff.

H^2P- in den Verbindungen Phosphorwasserstoff H^2PH, Methylphosphin H^2PCH^3, Aethylphosphin $H^2PC^2H^5$, sowie bei der Umsetzung:

$$2CH^3J + 2(H^2PH,HJ) + ZnO = 2(H^2PCH^3,HJ) + ZnJ^2 + H^2O.$$

Methyljodid. Phosphoniumjodid. Zinkoxyd. Jodwasserstoffsaures Methylphosphin. Zinkjodid. Wasser.

Die Combinationen eines dreiwerthigen Atoms mit einem zweiwerthigen erzeugt bei einfacher Bindung ein dreiwerthiges Radikal, wie -O-P= in den Verbindungen Phosphorbromid $(PO)Br^3$, Phosphoroxychlorid $(PO)Cl^3$, Phosphorsäure $(PO){-OH \atop {-OH \atop -OH}}$, bei der Umsetzung:

$$(PO)Cl^3 + 3HOH = 3HCl + (PO)(OH)^3;$$

Phosphoroxychlorid. Wasser. Chlorwasserstoff. Phosphorsäure.

-S-P= in den Verbindungen Phosphorsulfochlorid $(PS)Cl^3$, Phosphorsulfobromid $(PS)Br^3$; -O-V= in der Verbindung Vanadiumoxychlorid oder Vanadyltrichlorid $VOCl^3$ und den vanadinsauren Salzen $(VO){-OM \atop {-OM \atop -OM}}$, wo M ein einwerthiges Metallatom bezeichnet.

Bei doppelter wechselseitiger Bindung eines dreiwerthigen und eines zweiwerthigen Atoms entsteht ein einwerthiges Radikal wie O=N- in der Verbindung chlorsalpetrige Säure ONCl, in den salpetrigsauren Salzen, z. B. dem Kaliumnitrit ONOK, auch in dem Salpetrigsäureanhydrid oder Stickstofftrioxyd O=N-O-N=O gemäß dessen Umsetzung:

$$(ON)O(NO) + 2HOH = 2ONOH + H^2O.$$

Salpetrigsäureanhydrid. Wasser. Salpetrige Säure. Wasser.

Die Combination eines dreiwerthigen Atoms mit einem dreiwerthigen erzeugt bei einfacher Bindung eine vierwerthige Atomgruppe: =N-N= im Hydrazobenzol ${H-N-C^6H^5 \atop H-N-C^6H^5}$, Hydrazotoluol ${H-N-C^7H^7 \atop H-N-C^7H^7}$, Azoxybenzol $O{-N-C^6H^5 \atop -N-C^6H^5}$, Azoxytoluol $O{-N-C^7H^7 \atop -N-C^7H^7}$.

Bei doppelter Bindung entsteht eine zweiwerthige Atomgruppe: -N=N- im Azobenzol $\overset{N\text{-}C^6H^5}{\underset{N\text{-}C^6H^5}{\|}}$, Azotoluol $\overset{N\text{-}C^7H^7}{\underset{N\text{-}C^7H^7}{\|}}$, Azonaphtalin $\overset{N\text{-}C^{10}H^7}{\underset{N\text{-}C^{10}H^7}{\|}}$.

Dreifache Bindung bedingt ein gesättigtes Molekül, wie Stickstoff N≡N.

Die Combination eines vierwerthigen Atoms mit einem einwerthigen erzeugt ein dreiwerthiges Radikal, so HC≡ in den Verbindungen Chloroform $HCCl^3$, Cyanwasserstoff HCN, und bei der beide Körper verknüpfenden Umsetzung.

$$HCCl^3 + NH^3 = 3HCl + HCN.$$

Chloroform. Ammoniak. Chlorwasserstoff. Cyanwasserstoff.

Die Combination eines vierwerthigen Atoms mit 2 einwerthigen erzeugt ein zweiwerthiges Radikal, wie $H^2C=$ in den Verbindungen Methylenjodid H^2CJ^2, Methylaldehyd H^2CO, und bei der Umsetzung

$$H^2CJ^2 + 2AgOC^2H^3O = 2AgJ + H^2C{<}^{OC^2H^3O}_{OC^2H^3O}.$$

Methylenjodid. Silberacetat. Silberjodid. Methylendiacetat.

Die Combination eines vierwerthigen Atoms mit 3 einwerthigen erzeugt ein einwerthiges Radikal wie H^3C- in den Verbindungen Methylwasserstoff H^3CH, Methylchlorid H^3CCl, Methylalkohol H^3COH, Methylamin H^3CNH^2, Methylphosphin H^3CPH^2 und vielen anderen, sowie bei zahlreichen Umsetzungen, z. B.

$$H^3CH + Cl^2 = HCl + H^3CCl;$$

Methylwasserstoff. Chlor. Chlorwasserstoff. Methylchlorid.

$$H^3CCl + KOH = KCl + H^3COH;$$

Methylchlorid. Kaliumhydroxyd. Kaliumchlorid. Methylalkohol.

$$H^3COH + PCl^3,Cl^2 = POCl^3 + HCl + H^3CCl.$$

Methylalkohol. Phosphorchlorid. Phosphoroxychlorid. Chlorwasserstoff. Methylchlorid.

Die Combination eines vierwerthigen Atoms mit 4 einwerthigen kann nur ein gesättigtes Molekül ergeben, wie Sumpfgas CH^4, Kohlentetrachlorid CCl^4.

Die Combination eines vierwerthigen Atoms mit einem zweiwerthigen würde bei einfacher Bindung eine vierwerthige Atomgruppe liefern. Wenn sich nun auch als eine solche Gruppe, etwa ≡C-O-, z. B. im Methylalkohol H^3≡C-O-H oder der Ameisensäure $^{H-}_{O=}$C-O-H, annehmen ließe, so geht doch dieselbe bei den bekannten Umsetzungen nicht als Ganzes und allein in andere Verbindungen über, weshalb die Annahme von Radikalen $\equiv R^{IV}\text{-}R^{II}$- bis jetzt nicht geboten ist.

Die Combination eines vierwerthigen Atoms mit einem zweiwerthigen erzeugt bei zweifacher wechselseitiger Bindung ein zweiwerthiges Radikal, wie das Carbonyl genannte Radikal OC= und wie SC= in den Verbindungen Kohlenoxychlorid oder Carbonylchlorid $OCCl^2$, Kohlendioxyd oder Kohlensäureanhydrid OCO, in den kohlensauren Salzen oder Carbonaten $OC{<}^{OM}_{OM}$, im Harnstoff oder Carbamid $OC{<}^{NH^2}_{NH^2}$, in der Cyansäure OC=NH, im Carbonylsulfid oder Kohlenoxysulfid OCS, im Sulfocarbonylchlorid oder Kohlensulfochlorid $SCCl^2$, im Schwefelkohlenstoff oder Kohlendisulfid SCS, in der

Sulfokohlensäure SC^{SH}_{SH}, im Sulfocarbamid oder Schwefelharnstoff $SC^{NH^2}_{NH^2}$, im Methylsenföl $SC{=}N{-}CH^3$; im gewöhnlichen oder Allylsenföl $SC{=}N{-}C^3H^5$, bei zahlreichen Umsetzungen, z. B.:

$$OCCl^2 + HOH = 2HCl + OCO.$$

Kohlenoxychlorid. Wasser. Chlorwasserstoff. Kohlendioxyd.

$$OC^{NH^2}_{NH^2} + SCS = SCNH,NH^3 + OCS.$$

Harnstoff. Kohlendisulfid. Kohlenoxysulfid.

$$OCS + MOM = MSM + OCO.$$

Kohlenoxysulfid. Metalloxyd. Metallsulfid. Kohlendioxyd.

$$OCNH + HOH = NH^3 + OCO.$$

Cyansäure. Wasser. Ammoniak. Kohlendioxyd.

$$NCSH + HOH = NH^3 + SCO.$$

Schwefelcyanwasserstoff. Wasser. Ammoniak. Kohlenoxysulfid.

$$SCS + 2Cl^2 = SCl^2 + SCCl^2.$$

Schwefelkohlenstoff. Chlor. Schwefelchlorid. Sulfocarbonylchlorid.

Die Combination eines vierwerthigen Atoms mit einem dreiwerthigen liefert bei einfacher wechselseitiger Bindung eine fünfwerthige Atomgruppe, wie $\equiv C{-}N{=}$ im Methylamin H^3CNH^2, Aethylamin $H^3C{-}\overset{H}{\underset{H}{C}}{-}NH^2$ u. s. w.; bei doppelter Bindung eine dreiwerthige Atomgruppe wie $=C{=}N{-}$ in der Cyansäure OCNH, in den Senfölen $SCN(AR)'$, wo $(AR)'$ ein einwerthiges aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetztes, sogenanntes Alkoholradikal vorstellt. Da jedoch bei den bekannten Umsetzungen beiderlei Atomgruppen nicht als Ganzes und allein in andere Verbindungen übergehen, so ist die Annahme von Radikalen der Formen $\equiv R^{IV}{-}R^{III}{=}$ und $=R^{IV}{-}R^{III}{-}$ bis jetzt nicht geboten.

Die Combination eines vierwerthigen Atoms mit einem dreiwerthigen erzeugt bei dreifacher Bindung ein einwerthiges Radikal, wie $N{\equiv}C{-}$ im Cyanwasserstoff NCH, Cyanchlorid NCCl, Cyanamid $NCNH^2$; bei den Umsetzungen:

$$NCH + Cl^2 = HCl + NCCl.$$

Cyanwasserstoff. Chlor. Chlorwasserstoff. Cyanchlorid.

$$NCCl + NH^3 = HCl + NCNH^2.$$

Cyanchlorid. Ammoniak. Chlorwasserstoff. Cyanamid.

Die Combination zweier vierwerthigen Atome erzeugt bei einfacher Bindung ein sechswerthiges Radikal, wie $\equiv C{-}C\equiv$ in den Verbindungen Dimethyl oder Aethylwasserstoff C^2H^6, Anderthalb-Chlorkohlenstoff C^2Cl^6 und bei der Umsetzung:

$$C^2H^6 + 6Cl^2 = 6HCl + C^2Cl^6;$$

Aethylwasserstoff. Chlor. Chlorwasserstoff. Anderthalb-Chlorkohlenstoff.

$\equiv Si{-}Si\equiv$ im Siliciumsesquichlorid Si^2Cl^6 [Troost u. Hautefeuille (*Compt. rend.* 1871, 73, 563; im Ausz. (*Zeitschr. Chem.* 1871, 332)] und Disiliciumhexäthyl $Si^2(C^2H^5)^6$ [Friedel u. Ladenburg (*Deutsche Ges. Ber.* 1869, 190)], deren Dampfdichten vorstehenden beiden Molekularformeln entsprechen, im Di-

siliciumhexajodid Si^2J^6 (*das.* 60 u. 162), in der Siliciumoxalsäure $Si^2O^4H^2$ (*das.* 162).

$\equiv$Fe-Fe$\equiv$ im Eisenchlorid Fe^2Cl^6, Eisenoxydhydrat $Fe^2(OH)^6$, Eisenoxyd Fe^2O^3 und bei der Umsetzung:

$$Fe^2Cl^6 + 6KOH = 6KCl + Fe^2(OH)^6;$$
Eisenchlorid. Kaliumhydroxyd. Kaliumchlorid. Eisenoxydhydrat.

$\equiv$Al-Al$\equiv$ im Aluminiumchlorid, -bromid, -jodid, Al^2Cl^6, Al^2Br^6, Al^2J^6, Aluminiumhydroxyd $Al^2(OH)^6$, Aluminiumoxyd Al^2O^3, Aluminiumsulfat $Al^2(SO^4)''^3$, bei der Umsetzung:

$$Al^2(SO^4)^3 + 6(NH^3,HOH) = 6NH^3,3H^2SO^4 + Al^2(OH)^6;$$
Aluminiumsulfat. Ammoniumoxydhydrat. Schwefelsaures Ammoniak. Aluminiumhydroxyd.

$\equiv$Cr-Cr$\equiv$ im Chromoxyd Cr^2O^3; $\equiv$Co-Co$\equiv$ im Kobaltsesquioxyd Co^2O^3; $\equiv$Ni-Ni$\equiv$ im Nickelsesquioxyd Ni^2O^3; $\equiv$Mn-Mn$\equiv$ im Mangansesquioxyd Mn^2O^3.

Die Combination zweier vierwerthigen Atome erzeugt bei zweifacher Bindung ein vierwerthiges Radikal, wie =C=C= im Aethylen C^2H^4, Kohlentetrachlorid C^2Cl^4; =Fe-Fe= im Eisenchlorür Fe^2Cl^4, im Eisenoxydulhydrat oder Ferrohydroxyd $Fe^2(OH)^4$, im Ferrocarbonat $Fe^2(CO^3)''^2$, bei den Umsetzungen:

$$Fe^2Cl^4 + 4KOH = 4KCl + Fe^2(OH)^4;$$
Eisenchlorür. Kaliumhydroxyd. Kaliumchlorid. Ferrohydroxyd.

$$Fe^2Cl^4 + 2K^2(CO)^3 = 4KCl + Fe^2(CO^3)^2;$$
Eisenchlorür. Kaliumcarbonat. Kaliumchlorid. Ferrocarbonat.

=Cr-Cr= im Chromchlorür Cr^2Cl^4, im Chromhydroxyd $Cr^2(OH)^4$, bei der Umsetzung:

$$Cr^2Cl^4 + 4KOH = 4KCl + Cr^2(OH)^4;$$
Chromchlorür. Kaliumhydroxyd. Kaliumchlorid. Chromhydroxyd.

=Co-Co= im Kobaltchlorid Co^2Cl^4, Kobalthydroxyd $Co^2(OH)^4$, Kobaltoxyd Co^2O^2, Kobaltsulfat $Co^2(SO^4)^2$, Kobaltnitrat $Co^2(NO^3)^4$, bei der Umsetzung:

$$Co^2(SO^4)^2 + 4KHO = 2K^2SO^4 + Co^2(OH)^4;$$
Kobaltsulfat. Kaliumhydroxyd. Kaliumsulfat. Kobalthydroxyd.

=Ni-Ni= in den der Zusammensetzung und den Umsetzungen der vorstehenden Kobaltverbindungen entsprechenden Nickelverbindungen; =Sn=Sn= im Zinnchlorür Sn^2Cl^4, Zinnhydroxyd $Sn^2(OH)^4$, Zinnoxydul Sn^2O^2, bei der Umsetzung:

$$SnCl^4 + 2K^2CO^3 + 4HOH = KCl + CO^2 + 2H^2O + Sn^2(OH)^4.$$
Zinnchlorür. Kaliumcarbonat. Wasser. Kaliumchlorid. Kohlendioxyd. Wasser. Zinnhydroxyd.

Die in den beiden vorstehenden Absätzen gegebene Constitution der Verbindungen der betreffenden Metalle mit Ausnahme des Zinns stützt sich auf die in der specifischen Wärme erschlossenen Atomgewichte, auf die flüchtigen Verbindungen Eisenchlorid Fe^2Cl^6, Aluminiumchlorid, -bromid, -jodid und auf das vielfach gleiche chemische Verhalten der übrigen Metalle mit Eisen und Aluminium. Das Atomgewicht des Chroms findet auch in der flüchtigen Verbindung Chromoxychlorid CrO^2Cl^2 seine Bestätigung.

Das Atomgewicht und die Vierwerthigkeit des Zinns ergeben sich unmittelbar aus den zahlreichen in der Tabelle S. 33 aufgeführten flüchtigen Zinnverbindungen der Gestalt SnR'^4, worin R' ein einwerthiges Elementatom oder Radikal vorstellt.

Die Combination zweier vierwerthigen Atome erzeugt bei dreifacher Bindung ein zweiwerthiges Radikal, wie -C≡C- in den Verbindungen Acetylen C^2H^2, in C^2HK, in CK^2; bei den Umsetzungen:

$$C^2H^2 + K^2 = H^2 + C^2K^2;$$
Acetylen. Kalium. Wasserstoff.

$$C^2K^2 + 2HOH = 2KOH + C^2H^2.$$
Wasser. Kaliumhydroxyd. Acetylen.

Die vierfache wechselseitige Bindung zweier vierwerthiger Atome würde ein gesättigtes Molekül erzeugen.

Die Combination von mehreren Atomen zu freie Verwandtschaftseinheiten bietenden Atomgruppen, zu zusammengesetzteren Radikalen kann betrachtet werden als weitere Combination eines Radikals mit einem Elementatome oder mit einem anderen Radikal. Sie folgt natürlich denselben Gesetzen wie die Combination von elementaren Atomen, durch deren Werthigkeit sie ja auch in letzter Linie bedingt wird. So liefert z. B. das aus der zweifachen Bindung eines dreiwerthigen Stickstoffatoms und eines zweiwerthigen Sauerstoffatoms hervorgegangene einwerthige Radikal O=N-, welches in der sogenannten chlorsalpetrigen Säure ONCl und in den salpetrigsauren Salzen oder Nitriten (s. S. 88) ONOM anzunehmen ist, durch weitere aber einfache Bindung eines Sauerstoffatoms das einwerthige Radikal O=N-O- in dem Nitroxylchlorid O=N-O-Cl, der Salpetersäure O=N-O-OH, dem Stickstoffpentoxyd oder Salpetersäureanhydrid O=N-O-O-O-N=O, der Untersalpetersäure bei niedrigeren Temperaturen O=N-O-O-N=O, bei den Umsetzungen:

$$2O{=}N{-}O{-}OAg + 2Cl^2 = 2AgCl + O^2 + 2O{=}N{-}O{-}Cl,$$
Silbernitrat. Chlor. Silberchlorid. Sauerstoff. Nitroxylchlorid.

$$O{=}N{-}O{-}Cl + O{=}N{-}O{-}OAg = AgCl + O{=}N{-}O{-}O{-}O{-}N{=}O,$$
Nitroxylchlorid. Silbernitrat. Silberchlorid. Salpetersäureanhydrid.

$$4O{=}N{-}O{-}OH \text{ (beim Erhitzen)} = O^2 + 2H^2O + 2O{=}N{-}O{-}O{-}N{=}O.$$
Salpetersäure. Sauerstoff. Wasser. Untersalpetersäure.

Ebenso ergiebt z. B. ferner die Combination des zweiwerthigen Radikals Carbonyl O=C= mit dem einwerthigen Radikal Methyl H^3C- das einwerthige Radikal Acetyl $\begin{matrix}H^3C\\ |\\ O{=}C{-}\end{matrix}$ oder kürzer geschrieben $(C^2H^3O)'$ in dem Acetylchlorid $(C^2H^3O)Cl$, der Essigsäure $(C^2H^3O)OH$, dem Acetamid $(C^2H^3O)NH^2$, dem Essigsäureanhydrid $(C^2H^3O)O(C^2H^3O)$, bei den Umsetzungen:

$$(C^2H^3O)OH + PCl^3,Cl^2 = POCl^3 + HCl + (C^2H^3O)Cl,$$
Essigsäure. Phosphorchlorid. Phosphoroxychlorid. Chlorwasserstoff. Acetylchlorid.

$$(C^2H^3O)Cl + HOH = HCl + (C^2H^3O)OH,$$
Acetylchlorid. Wasser. Chlorwasserstoff. Essigsäure.

$$(C^2H^3O)OH + (C^2H^3O)Cl = HCl + (C^2H^3O)O(C^2H^3O).$$
Essigsäure. Acetylchlorid. Chlorwasserstoff. Essigsäureanhydrid.

Die Combination von Carbonyl mit Methyl zu Acetyl findet in Wirklichkeit statt bei den beiden chemischen Vorgängen:

$$\underset{\text{Natriummethyl.}}{H^3CNa} + \underset{\text{Kohlendioxyd.}}{OCO} = \underset{\text{Natriumacetat.}}{\begin{matrix} H^3{=}C \\ | \\ O{=}C{-}O{-}Na \end{matrix}},$$

$$\underset{\text{Methylwasserstoff.}}{H^3CH} + \underset{\text{Kohlenoxychlorid.}}{OCCl^2} = \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{HCl} + \underset{\text{Acetylchlorid.}}{\begin{matrix} H^3C \\ | \\ OCCl \end{matrix}}.$$

Dieselbe wird wieder aufgehoben, d. h. das zusammengesetzte Radikal Acetyl in seine näheren Componenten Methyl und Carbonyl gespalten bei dem chemischen Vorgang:

$$\underset{\text{Essigsäure.}}{\begin{matrix} H^3{=}C \\ | \\ O{=}C{-}O{-}H \end{matrix}} + \underset{\text{Calciumhydroxyd.}}{Ca{<}^{OH}_{OH}} = \underset{\text{Calciumcarbonat.}}{O{=}C{<}^{O}_{O}{>}Ca} + \underset{\text{Methylwasserstoff.}}{H^3CH}.$$

Es läßt sich aber die *Combination einer beliebigen Anzahl beliebiger Atome* zu Gruppen in allgemeinerer Weise betrachten und die Zahl der sich ergebenden freien Bindungseinheiten durch allgemeingiltige Formeln ausdrücken.

Zur einfachen Bindung eines Atoms an ein gegebenes Atom werden stets 2 Verwandtschaftseinheiten in Anspruch genommen. Folglich wird die Zahl der vorhandenen Verwandtschaftseinheiten vermehrt

bei Zutritt jedes 4-werthigen Atoms um $4 - 2 = 2$ Verwandtschaftseinheiten.
„ „ „ 3 „ „ „ $3 - 2 = 1$ „
„ „ „ 2 „ „ „ $2 - 2 = 0$ „
„ „ „ 1 „ „ „ $1 - 2 = -1$ „

Betrachtet man nun auch das ursprünglich vorhandene Atom als ein hinzutretendes, so erzeugt dasselbe, da es kein anderes Atom vorfindet, an welches es sich durch wechselseitige Sättigung von je einer, also unter Verbrauch von im Ganzen 2 Verwandtschaftseinheiten anzuheften hätte, 2 Bindungseinheiten mehr als bei seiner einfachen Ankettung an schon vorhandene Atome, ganz gleichgiltig von welcher Werthigkeit es selbst ist.

Demnach bringt ein 4-werthiges als erstes Atom $2 + 2 = 4$ Verwandtschaftseinheiten.
„ „ „ 3 „ „ „ „ $1 + 2 = 3$ „
„ „ „ 2 „ „ „ „ $0 + 2 = 2$ „
„ „ „ 1 „ „ „ „ $-1 + 2 = 1$ „

Man findet mithin ganz allgemein die Werthigkeit einer beliebigen durch einfache Bindung entstandenen Atomgruppe, indem man in Rechnung bringt

für jedes 4-werthige Atom 2 Verwandtschaftseinheiten,
„ „ 3 „ „ 1 „
„ „ 2 „ „ 0 „
„ „ 1 „ „ -1 „

und die so entstandene Summe noch um 2 vermehrt wegen des ersten Atoms.

Bezeichnet somit n_4 die Anzahl der 4-werthigen Atome,
„ „ n_3 „ „ „ 3 „ „
„ „ n_2 „ „ „ 2 „ „
„ „ n_1 „ „ „ 1 „ „

so besitzt die durch einfache Bindung derselben entstehende Atomgruppe freie Bindungseinheiten

$$B_f = 2 + n_4 . 2 + n_3 . 1 + n_2 . 0 + n_1 . (-1) = 2 + 2\,n_4 + n_3 - n_1. \quad (22)$$

Negative Werthe von B können nicht in Betracht kommen; sie würden ja besagen, daß zur gegenseitigen Bindung von Atomen erforderliche Verwandtschaftseinheiten fehlen.

Der geringste Werth von B=o bezeichnet eine gesättigte Atomgruppe bei durchgehends einfacher Bindung, es ist dann

$$o = 2 + 2\,n_4 + n_3 - n_1,$$
$$n_1 = 2 + 2\,n_4 + n_3.$$

Dieser Werth von n_1 bedeutet die größte Zahl von einwerthigen Atomen, welche mit gegebenen mehrwerthigen Atomen in atomistische Verbindung gebracht werden kann. Wirklich kommt auch unter den Tausenden bekannter Kohlenstoffverbindungen von unzweifelhafter Molekülgröße keine einzige vor, für welche diese Maximalgrenze der Anzahl einwerthiger Atome überschritten wäre. Es spricht dies sowohl für die Zulänglichkeit der den Elementen beigemessenen constanten Werthigkeiten, als auch für die Berechtigung der bei der Combination der Elementatome befolgten Anschauungen, insbesondere der vorausgesetzten Art des Zusammenhangs der einzelnen Atome, für welche eine nur von Atom zu Atom erfolgende Bindung angenommen wurde.

Ein Radikal muß seinem Wesen nach noch freie Verwandtschaftseinheiten bieten. Das Bestehen eines solchen ist also bedingt durch die Gleichung

$$n_1 < 2 + 2\,n_4 + n_3.$$

Die für einfache wechselseitige Bindung der Elementatome allgemeingiltige Gleichung (22) nimmt für besondere Fälle noch einfachere Gestalten an. Es ist nämlich

für die einfache Bindung von nur 4-werthigen Atomen $\overset{4}{V}_f = 2 + 2\,n_4,$
" " " " " " 3 " " $\overset{3}{V}_f = 2 + n_3,$
" " " " " " 2 " " $\overset{2}{V}_f = 2,$
" " " " " " 1 " " $\overset{2}{V}_f = 2 - n_1.$

Während die 3 ersten Gleichungen wiederum keine Beschränkung der Anzahl der möglicherweise zusammentretenden zwei- oder mehrwerthigen Atome enthalten, besagt die letzte, daß sich höchstens 2 zweiwerthige Atome und zwar zu einer 0-werthigen Gruppe, zu einem gesättigten Molekül vereinigen können.

Findet auch mehrfache gegenseitige Bindung der Atome statt, so hat man die bei einfacher Bindung durch die Formel (22) ausgedrückte Zahl freier Verwandtschaftseinheiten zu vermindern

für jede 2-fache Bindung um 2 Verwandtschaftseinheiten.
" " 3 " " " 4 "
" " r " " " 2r—2 "

Da man Elementatome von höheren als durch die Zahl 6 bezeichneten Werthigkeiten überhaupt nicht und nur die 1-, 2-, 3- und 4-werthigen genauer kennt, so ist auch eine höhere als 6-fache Bindung niemals in Betracht zu ziehen und reicht es für die jetzigen Bedürfnisse aus, bei der Ableitung der Constitution und Werthigkeit der Radikale nur einfache,

zweifache und dreifache Bindung zu berücksichtigen, da eine vierfache nur zwischen 2 vierwerthigen Atomen möglich ist, wenn man fünf- und sechswerthige außer Acht läßt, und dann ein gesättigtes Molekül ergeben würde.

Bezeichnet sonach b_2 die Anzahl der zweifachen und b_3 die Anzahl der dreifachen Bindungen, so ist ganz allgemein die Werthigkeit einer beliebigen Gruppe von 1-, 2-, 3- und 4-werthigen Atomen bei einfacher, zweifacher und dreifacher Bindung

$$B_f = 2 + 2n_4 + n_3 - n_1 - 2b_2 - 4b_3. \qquad (23)$$

Demgemäß berechnet sich z. B. die Werthigkeit

für die Alkoholradikale der Form C^nH^{2n+1} : $B = 2 + 2n - (2n + 1) = 1$,
" " " " " C^nH^{2n} : $B = 2 + 2n - 2n = 2$,
" " " " " C^nH^{2n-1} : $B = 2 + 2n - (2n - 1) = 3$,

z. B. Propylchlorid H^7C^3-Cl, Propylalkohol H^7C^3-OH, Propylamin H^7C^3-NH^2, Propyläther $\begin{matrix}H^7C^3\\H^7C^3\end{matrix}$=O; Propylenchlorid H^6C^3=Cl^2, Propylenalkohol $H^6C^3\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix}$, Propylenoxyd H^6C^3=O, Aethylendiamin $H^4C^2\begin{matrix}-NH^2\\-NH^2\end{matrix}$, Glycerylchlorid $H^5C^3\equiv Cl^3$, Glycerin $H^5C^3\begin{matrix}/OH\\-OH\\\backslash OH\end{matrix}$.

Im Erythrit $C^4H^{10}O^4$ wird C^4H^6 als $2 + 2 . 4 - 6 =$ vierwerthiges Alkoholradikal angenommen und diesem Alkohol die Formel gegeben $H^6C^4\equiv(OH)^4$.

Ein fünfwerthiges Alkoholradikal ist nicht bekannt.

In dem Mannit wird C^6H^8 als $2 + 2 . 6 - 8 =$ sechswerthiges Alkoholradikal angenommen, und man hat demnach folgende Constitutionsformeln: Mannit $H^8C^6(OH)^6$, Salpetersäuremannitäther oder Nitromannit $H^8C^6(O\text{-}O\text{-}N{=}O)^6$, Stearinsäuremannitäther $H^8C^6(O\text{-}C^{18}H^{35}O)^6$.

Die Einwerthigkeit der, als Glyceryl dreiwerthigen, Atomgruppe C^3H^5 in den Allylverbindungen erklärt sich durch eine einmalige doppelte Bindung zwischen 2 Kohlenstoffatomen: $2 + 2 . 3 - 5 - 2 = 1$; z. B. Allyljodid H^5C^3-J, Allylalkohol H^5C^3-OH, Allyläther H^5C^3-O-C^3H^5.

Für die aus den Alkoholradikalen durch Eintritt von 1 Atom Sauerstoff an die Stelle von 2 durch Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome entstehenden Säureradikale muß die Werthigkeit des Radikals ungeändert bleiben. Wollte man sie unmittelbar nach der Formel (23) ableiten, so wäre eine doppelte Bindung zwischen 1 Sauerstoffatom und 1 Kohlenstoffatom in Rechnung zu bringen, und zwar eine einmalige für die Säureradikale $C^nH^{2n-1}O$, für welche $B = 2 + 2n - (2n\text{-}1) - 2 = 1$, wie Butyrylchlorid $(C^4H^7O)'Cl$, Buttersäure $(C^4H^7O)'OH$; eine zweimalige für die Säureradikale $C^nH^{2n-4}O^2$, für welche $B = 2 + 2n - (2n\text{-}4) - 2 . 2 = 2$, wie Succinylchlorid $(C^4H^4O^2)''Cl^2$, Bernsteinsäure $(C^4H^4O^2)''(OH)^2$.

In derselben Beziehung, in welcher die fetten Säuren $C^nH^{2n}O^2$ zu den einwerthigen Alkoholen $C^nH^{2n+2}O$ stehen, befindet sich die Akrylsäure zu dem Allylalkohol, oder überhaupt die Säuren $C^nH^{2n-2}O^2$ zu den Alkoholen $C^nH^{2n}O$. Neben der doppelten Bindung zwischen 1 Sauerstoffatom und 1 Kohlenstoffatom ist noch eine doppelte Bindung zwischen 2 Kohlenstoffatomen in Rechnung zu bringen und demgemäß für die Radikale $C^nH^{2n-3}O$ die Werthigkeit $B = 2 + 2n - (2n\text{-}3) - 2 . 2 = 1$, z. B. Krotonsäure $(C^4H^5O)'OH$.

In sehr vielen Fällen hat man jetzt nähere Anhaltspuncte über die auf die Structur aus den einzelnen Elementatomen sich erstreckende Constitution. Es ist dann die Werthigkeit gewisser Atomgruppen eben durch die Structurformel schon ausgedrückt und zwar unter näherer Bezeichnung der Function der einzelnen Atome.

Es darf daher bezüglich weiterer Veranschaulichung der Werthigkeit der verschiedenen Radikale auf die in den folgenden Kapiteln behandelte Constitution von großen Klassen kohlenstoffhaltiger Verbindungen verwiesen werden. Die Versinnlichung der gleichfalls unbedingten Anwendbarkeit der Formeln (22) und (23) auf nicht kohlenstoffhaltige auf unorganische Radikale darf ebenfalls unterbleiben, da diese Radikale gegenüber den schon beispielsweise betrachteten kohlenstoffhaltigen aus sehr wenigen Atomen zusammengesetzt sind und die nöthigen Anhaltspuncte zur Beurtheilung ihrer Werthigkeit schon in den S. 85 bis 95 gegebenen Betrachtungen hinreichend einbegriffen sind, unter Anführung mit der wichtigsten Beispiele, welchen ohnehin nachher noch eine kurze Zusammenstellung von Constitutionsformeln einiger unorganischen Verbindungen folgen soll.

Für eine keine freien Bindungseinheiten mehr bietende Atomgruppe, für ein *gesättigtes Molekül* ist nach Gleichung (23)

$$B_f = 2 + 2n_4 + n_3 - n - 2b_2 - 4b_3 = O,$$
$$n_1 - n_3 = 2 + 2\,n_4 - 2\,b_2 - 4b_3.$$

Da nun die rechte Seite der letzteren Gleichung für jeden beliebigen der natürlichen Zahlenreihe von 0 an entnommenen Werth der einzelnen Glieder stets eine gerade Zahl darstellt, so ist auch n_1-n_3 eine gerade Zahl, d. h. es ist n_1 gerade, wenn n_3 gerade ist, und n_1 ungerade, wenn n_3 ungerade ist, oder $n_1 + n^3$, d. h. die Summe der in einem gesättigten Molekül enthaltenen einwerthigen und dreiwerthigen Atome ist stets eine gerade Zahl. Die wenigen ungesättigten Verbindungen, auf welche diese Regel nicht anwendbar ist wie Stickoxyd O=N- und Untersalpetersäure bei höheren Temperaturen O=N-O-, welche wie der Quecksilberdampf Hg= als Körper mit noch freien Bindungseinheiten zu betrachten sind, zeigen in ihrem chemischen Verhalten ein ausgesprochenes Bestreben in gesättigte und sonach der abgeleiteten Regel sich fügende Körper überzugehen, indem sowohl das Stickoxyd wie die Untersalpetersäure sehr leicht 1 Atom Chlor aufnehmen, um die Verbindungen chlorsalpetrige Säure O=N-Cl und Nitroxylchlorid O=N-O-Cl zu bilden, und die Untersalpetersäure bei niedrigeren Temperaturen O=N-O-O-N=O die bei höheren Temperaturen für sich bestehenden einwerthigen Gruppen O=N-O- in gegenseitiger Sättigung je zweier derselben enthält.

Will man eine Formel aufstellen, welche Atome aller beliebigen, auch noch nicht beobachteten, bis zur Zahl w aufsteigenden Werthigkeiten einschließt und dabei alle hiernach möglichen Bindungen berücksichtigt bis zur (w-1)fachen, da die w-fache nur zwischen 2 Atomen von der Werthigkeit w statthaben könnte und dann ein gesättigtes Molekül liefern würde; so würde eine solche folgende Gestalt haben:

$$B_f = 2 + (w\text{-}2)\,n_w + (w\text{-}3)\,n_{w-1} + (w\text{-}4)\,n_{w-2} + \ldots + (w\text{-}w)\,n_{w-(w-2)} +$$
$$+ [w\text{-}(w + 1)]\,n_{w-(w-1)} - 2[2(w\text{-}1)\text{-}2]\,b_{w-1} - [2(w\text{-}2)\text{-}2]\,b_{w-2} -$$
$$- [2(w\text{-}3)\text{-}2]\,b_{w-3} - \ldots - [2(w\text{-}(w\text{-}3))\text{-}2]\,b_{w-(w-3)} - [2(w\text{-}(w\text{-}2)\text{-}2]\,b_{w-(w-2)}$$

oder, indem man die von w unabhängigen Werthe in den betreffenden Gliedern durch Ziffern ausdrückt, die etwas einfachere Gestalt:

$B_f = 2 + (w\text{-}2)n_w + (w\text{-}3)n_{w-1} + (w\text{-}4)w_{n-2} + \ldots + 0 \,.\, n^2 + (\text{-}1)n_1 -$
$- 2[2(w\text{-}1)\text{-}2]\, b_{w-1} \text{-}[2(w\text{-}2)\text{-}2]\, b_{w-2} \text{-}2[2(w\text{-}3)\text{-}2]\, b_{w-3} - \ldots - 4b_3 - 2b_2.$

Darin bezeichnet n_w die Anzahl der Atome von der Werthigkeit w,

n_{w-1} " " " " " " " w-1,

⋮ ⋮

$n_{w(w-1)} = n_1$ " " " " " " [w-(w-1)] = 1;

ferner b_{w-1} die Anzahl der (w-1) fachen Bindungen,

b_{w-2} " " " (w-2) " "

⋮ ⋮

$b_{w-(w-2)} = b_2$ " " " [w-(w-2)] = 2 " "

Kohlenstofffreie Verbindungen.

Durch nachstehende Zusammenstellungen sollen die jetzigen Anschauungen über die Constitution einiger unorganischen, d. h. kohlenstofffreien Verbindungen kurzen Ausdruck finden. Siehe auch den Abschnitt über Radikale, deren Constitution und Werthigkeit S. 85 bis 93.

H-Cl	H-O-Cl	H-O-O-Cl	H-O-O-O-Cl	H-O-O-O-O-Cl
Chlorwasserstoff.	Unterchlorige Säure.	Chlorige Säure.	Chlorsäure.	Ueberchlorsäure.

Cl-Cl	Cl-O-Cl	Cl-O-O-O-Cl	Cl-O-O-O-O-Cl
Chlor.	Unterchlorigsäureanhydrid, Chlormonoxyd.	Chlortrioxyd.	Chlortetroxyd.

H-S-H entspricht dem H-O-H — H-S-S-H entspricht dem H-O-O-H

Schwefelwasserstoff, Wasserstoffsulfid. — Wasser. — Wasserstoffdisulfid. — Wasserstoffdioxyd.

Für die *Schwefelsäure* nimmt man die unsymmetrische Constitution HO-S-O-O-OH an. Diese Annahme wird begründet durch die gegenseitige Ueberführbarkeit [Kekulé (*Organ. Chemie* 1867, 3, 183)] der Sulfosäure und Sulfhydrate in einander, welche auch für die ersteren auf eine unmittelbare Anlagerung des Schwefels [Kolbe (*Organ. Chemie* 1860, 2, 746)] an das organische Radikal hinweist:

H^5C^6-SH — Benzolsulfhydrat.

H^5C^6-S-O-O-OH — Benzolsulfosäure.

und die leichte Einwirkung der Schwefelsäure auf die Kohlenwasserstoffe unter Bildung von Sulfosäuren

$$H^5C^6H + HO\text{-}SO^3H = H^2O + H^5C^6\text{-}SO^3H.$$

Benzol. — Schwefelsäure. — Benzolsulfosäure.

Bei Annahme der symmetrischen Schwefelsäureformel HO-O-S-O-OH wäre für letzteren Vorgang die höchst unwahrscheinliche Voraussetzung einer Umlagerung der die Schwefelsäurekette bildenden Schwefel- und Sauerstoffatome, ohne daß dabei die Kette zerrisse, nicht zu umgehen.

Man hat sich daher für folgende Constitutionsformeln entschieden

HO-S-O-O-OH — Schwefelsäure.

Cl-S-O-O-Cl. — Sulfurylchlorid.

Was nun die Constitution der *schwefligen Säure* H^2SO^3 anlangt, so zeigt die Bildung von Sulfosäuren aus Kaliumsulfit und Chloriden oder Jodiden organischer Radikale R, daß auch in der schwefligen Säure dieselbe Gruppe SO^3H anzunehmen ist, wie in der Schwefelsäure. Es würde demnach der erwähnten Bildung der Schwefelsäure folgende Gleichung entsprechen

$$RCl + K\text{-}SO^3K = KCl + R\text{-}SO^3K,$$

indem der schwefligen Säure nachstehende Structurformel zukäme, die sie als die Wasserstoffverbindung der nämlichen Atomgruppe auffaßt, deren Hydroxylverbindung die Schwefelsäure ist. GRAEBE (*Ann. Pharm.* 1868, 146, 38).

HS-O-O-OH	HO-S-O-O-OH
Schweflige Säure.	Schwefelsäure.

NH^3	-N=O	Cl-N=O	HO-N=O	O=N-O-N=O
Ammoniak.	Stickoxyd.	Sogenannte chlorsalpetrige Säure.	Salpetrige Säure.	Salpetrigsäure-anhydrid.

O=N-O-OH	O=N-O-O-O-N=O	O=N-O-O-N=O	O=N-O-	O=N-O-Cl
Salpetersäure.	Salpetersäureanhydrid.	Untersalpetersäure bei niedriger Temperatur.	Untersalpeter-säure bei höherer Temperatur.	Nitroxyl-chlorid.

Unter den Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs sind also das Stickoxyd und die Untersalpetersäure bei höherer Temperatur als ungesättigte, noch freie Verwandtschaftseinheiten bietende zu betrachten, und zwar auch wenn man der Untersalpetersäure die andere Constitution $\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}\!\!>\!N\text{-}$ beilegt, welche der Structurformel der Salpetersäure $\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}\!\!>\!N\text{-}OH$ entspricht, die ihrerseits in gewisser Hinsicht der S. 92 u. 98 gegebenen vorgezogen werden könnte.

PCl^3	$P(OH)^3$	Cl^2=P-O-Cl	$(HO)^2$=P-O-OH
Phosphortrichlorid.	Phosphorige Säure.	Phosphoroxychlorid.	Dreibasische Phosphorsäure.

$(P^2O^3)^{IV}(OH)^4$	$(PO^2)^IOH$
Vierbasische Pyrophosphorsäure.	Einbasische Metaphosphorsäure.

Zur Beurtheilung der Constitution der Radikale $(P^2O^3)^{IV}$ und $(PO^2)^I$ hat man noch keine sicheren Anhaltspuncte.

Selbstverständlich geben auch die nachfolgenden, von der Constitution der Verbindungen des Kohlenstoffs handelnden Abschnitte vielfachen Aufschluß über die Bindungsweise anderer Elemente in den zahlreichen kohlenstoffhaltigen Körpern.

Kohlenstoffverbindungen.

Gleichartigkeit der Bindungseinheiten des Kohlenstoffatoms.

Unter den chemischen Verbindungen, den natürlich vorkommenden und künstlich dargestellten, sind in überaus großer Zahl und Mannigfaltigkeit vertreten die Verbindungen des Kohlenstoffs, die sogenannten organischen Verbindungen. Bei den in der Natur gebotenen und in den chemischen Laboratorien herstellbaren Bedingungen kommt gerade dem Kohlenstoff vorzugsweise und in hohem Grade die Eigenschaft zu, sich in

größerer und geringerer Zahl seiner Atome mannigfach zu vereinigen zu Gruppen, deren freie Verwandtschafts- oder Bindungseinheiten von anderen elementaren Atomen oder diesen gleichwerthigen Atomgruppen in Beschlag genommen werden.

Es sollen daher zunächst diese zahlreichen, mannigfaltigen, wichtigen und am genauesten untersuchten Kohlenstoffverbindungen, welche über die Combination elementarer Atome zu chemischen Verbindungen die umfassendsten Vorstellungen zu geben geeignet sind, einer eingehenderen Betrachtung unterworfen werden. Hiernach wird sich eine Einsicht in die Constitution der Verbindungen anderer Elemente um so leichter ergeben, zumal gelegentlich der Structur der Kohlenstoffverbindungen auch vielfach andere Elemente in den Bereich der Betrachtung zu ziehen sein werden.

Die Zahl der möglichen Kohlenstoffverbindungen wird nun eine durchaus verschiedene sein, je nachdem die 4 Bindungseinheiten des Kohlenstoffatoms als gleichwerthig oder verschiedenwerthig anzunehmen sind und also als gleichartige oder als verschiedenartige Größen bei den vorzunehmenden Combinationen angesehen werden. Wären die vier Bindungseinheiten des Kohlenstoffatoms alle unter einander verschieden, wären sie von vierfaltiger Beschaffenheit, so könnte zwar auch nur eine Verbindung CH^4 bestehen, aber schon von der Zusammensetzung CH^3Cl wären 4 verschiedene Verbindungen möglich, je nachdem das Chloratom die Bindungseinheit 1, 2, 3 oder 4 des Kohlenstoffatoms sättigen würde. Auf welche Weise man nun bis jetzt auch Verbindungen der atomistischen Molekularformel CH^3Cl dargestellt haben mag, sei es durch Einwirkung von Chlor auf Methylwasserstoff

$$CH^4 + Cl^2 = HCl + CH^3Cl,$$

sei es durch Einwirkung von Kochsalz und Schwefelsäure auf Methylalkohol

$$CH^4O + NaCl + H^2SO^4 = NaHSO^4 + H^2O + CH^3Cl,$$

sei es durch Einwirkung von Chlorjod auf Natriumacetat

$$C^2H^3NaO^2 + 2JCl = J^2 + NaCl + CO^2 + CH^3Cl,$$

so hat man doch durchaus keine Anhaltspuncte, um die Körper CH^3Cl der verschiedenen Entstehungsarten für verschieden zu halten.

Besteht sonach nur *ein* CH^3Cl, so folgt hieraus die Gleichartigkeit der 4 Bindungseinheiten des Kohlenstoffatoms.

Im Einklang hiermit ist ferner nachgewiesen, daß der durch substituirende Einwirkung des Chlors aus dem Methylwasserstoff entstehende Körper CCl^3H identisch ist mit dem aus Methylchlorid entstehenden Substitutionsproducte $CHCl^3$; beide erwiesen sich als Chloroform, welches nach weiterhin verschiedenen Darstellungsarten in Großem durch Destillation von Methylalkohol oder Aethylalkohol mit einer Lösung von Chlorkalk gewonnen wird.

Wenn eine Ungleichartigkeit der Bindungseinheiten des Kohlenstoffs bestände, so müßten verschiedene Gruppen C^2 und demgemäß verschiedene Körper der atomistischen Molekularformel C^2H^6 entstehen je nach der verschiedenen Beschaffenheit der beiden sich sättigenden Bindungseinheiten der Kohlenstoffatome. Wären die Bindungseinheiten z. B. von viererlei Art, als 1, 2, 3 und 4 zu unterscheiden, so müßten 10 verschiedene Körper

C^2H^6 möglich sein je nach der Combination von 1·1, 1·2, 1·3, 1·4, 2·2 2·3, 2·4, 3·3, 3·4, 4·4. Bei anderweitiger nur theilweiser Verschiedenheit würde eine andere in ähnlicher Weise ermittelbare Anzahl verschiedener Combinationen möglich sein. Es wäre dann zu erwarten, daß die Verbindungen C^2H^6 von verschiedenartigem Ursprung auch verschiedene Eigenschaften besäßen. Dem gegenüber hat eine Vergleichung des durch Elektrolyse des Kaliumacetats

$$2\left(\begin{matrix}H^3C\\ |\\ O{=}C{-}OH\end{matrix}\right) = 2CO^2 + H^2 + (CH^3)(CH^3)$$

Kaliumacetat. Kohlensäure. Wasserstoff. Methyl.

erhaltenen Methyls $(CH^3)(CH^3)$ mit dem durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Quecksilberdiäthyl

$$Hg{\begin{matrix}-C^2H^5\\ -C^2H^5\end{matrix}} + H^2SO^4 = HgSO^4 + 2(C^2H^5)H$$

Quecksilberdiäthyl. Schwefelsäure. Quecksilbersulfat. Aethylwasserstoff.

erhaltenen Aethylwasserstoff, insbesondere der Umsetzungsproducte beider mit Chlor

$$C^2H^6 + Cl^2 = HCl + C^2H^5Cl$$

die vollständige Identität beider Chloride verschiedenen Ursprungs und somit des Methyls $(CH^3)(CH^3)$ und Aethylwasserstoffs $(C^2H^5)H$ ergeben. SCHORLEMMER (*J. B.* 1864, 467). Ein solches Verhalten ist die nothwendige Folge einer vollkommenen Gleichartigkeit der 4 Bindungseinheiten des Kohlenstoffs, der zufolge für beide Körper nur die gleiche Constitution denkbar ist, welche ausgedrückt wird durch die Structurformel $\begin{matrix}H\diagdown & & \diagup H\\ H{-}C & - & C{-}H\\ H\diagup & & \diagdown H\end{matrix}$.

Dem entsprechend stimmt auch das durch vollständige Chlorirung des Aethylchlorids C^2H^5Cl entstehende Perchloräthylchlorid C^2Cl^5Cl vollständig in seinen Eigenschaften überein mit dem durch vollständige Chlorirung des Aethylenchlorids $C^2H^4Cl^2$ entstehenden Perchloräthylenchlorid $C^2Cl^4Cl^2$. Ueberhaupt hat man erfahrungsmäßig gerade nur so viele gechlorte Abkömmlinge des Kohlenwasserstoffs C^2H^6, oder Chlorsubstitutionsproducte des Aethylchlorids C^2H^5Cl (von den beigeschriebenen Siedpuncten) darstellen und nachweisen können [vergl. W. STÄDEL (*Zeitschr. Chem.* 1871, 513; im Ausz. *Chem. Centr.* 1872, 161)], als unter Voraussetzung von 4 gleichartigen Bindungseinheiten eines jeden Kohlenstoffatoms möglich erscheinen, nämlich

$$\begin{matrix}CH^2Cl\\ |\\ CH^3\end{matrix}$$

Aethylchlorid.
11,5°.

$$\begin{matrix}CHCl^2\\ |\\ CH^3\end{matrix}$$

Monochloräthylchlorid od. Aethylidenchlorid.
59°.

$$\begin{matrix}CH^2Cl\\ |\\ CH^2Cl\end{matrix}$$

Aethylenchlorid.
84°.

$$\begin{matrix}CCl^3\\ |\\ CH^3\end{matrix}$$

Dichloräthylchlorid.
74°.

$$\begin{matrix}CHCl^2\\ |\\ CH^2Cl\end{matrix}$$

Monochloräthylenchlorid.
115°.

$$\begin{array}{c} CCl^3 \\ | \\ CH^2Cl \end{array}$$
Trichloräthylchlorid.
127·5°.

$$\begin{array}{c} CHCl^2 \\ | \\ CHCl^2 \end{array}$$
Dichloräthylenchlorid.
147°.

$$\begin{array}{c} CCl^3 \\ | \\ CHCl^2 \end{array}$$
Tetrachloräthylchlorid oder Trichloräthylenchlorid.
158°.

$$\begin{array}{c} CCl^3 \\ | \\ CCl^3 \end{array}$$
Anderthalb-Chlorkohlenstoff.

Endlich sei bezüglich der Beschaffenheit der Bindungseinheiten des Kohlenstoffs hier schon darauf hingewiesen, daß da, wo durch verschiedene Gruppirung gegebener Kohlenstoffatome verschiedene Kohlenstoffverbindungen von derselben atomistischen Molekularformel möglich erscheinen, die unter Zugrundelegung von 4 gleichartigen Bindungseinheiten des Kohlenstoffatoms theoretisch mögliche Anzahl in der Wirklichkeit durch umfassende Untersuchungen und vielfach abgeänderte Darstellungsverfahren von Molekülen mit gleich viel Atomen gleicher Art schon häufig erreicht, aber bis jetzt noch nie überschritten worden ist. Vergl. weiter unten die Isomerien, z. B. der Kohlenwasserstoffe von der atomistischen Molekularformel C^nH^{2n+2}, der Jodide $C^nH^{2n+1}J$, der Alkohole $C^nH^{2n+2}O$, der Säuren $C^nH^{2n}O^2$.

Wie die angeführten Thatsachen nur in einer vollkommenen Gleichartigkeit der 4 Bindungseinheiten des Kohlenstoffatoms ihre ungezwungene Erklärung finden, so liegt überhaupt bis jetzt keine Thatsache vor, welche ein Abgehen von der Annahme verlangte, daß die in der Tabelle auf S. 76 den elementaren Atomen beigemessenen Bindungseinheiten für dasselbe Element gleichartig sind.

Isomerie, Metamerie, Polymerie, Homologie.

Beim Uebergang zur Betrachtung der einzelnen Klassen von Kohlenstoffverbindungen sei eine Erläuterung der häufig anzuwendenden Begriffe „isomer“, „metamer“ und „polymer“ vorausgeschickt.

Isomer im weiteren Sinn nennt man alle Körper, welche bei gleicher procentischer Zusammensetzung verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften haben.

Metamer oder *isomer im engeren Sinn* sind solche Körper, welche bei gleicher procentischer Zusammensetzung und bei gleichem Molekulargewicht verschiedene Eigenschaften haben. Man führt diese Verschiedenheit zurück auf eine verschiedene Gruppirung der einzelnen Atome bei gleicher atomistischer Molekularformel.

So sind 2 isomere Kohlenwasserstoffe der Formel C^4H^8 möglich und bekannt, nämlich

Normaler Butylwasserstoff oder Diäthyl.	Trimethylmethylwasserstoff.
CH^3 – CH^2 – CH^2 – CH^3	CH^3 – $HC(CH^3)$ – CH^3

Der normale Butylwasserstoff verdichtet sich bei 0° zu einer farblosen Flüssigkeit von 0·600 specifischem Gewicht. Der Trimethylmethylwasserstoff verdichtet sich erst bei —15° zu einer Flüssigkeit.

Man kennt auch die 4 überhaupt möglichen Alkohole der Formel $C^4H^{10}O$

Normaler Butylalkohol.	Gährungs-Butylalkohol aus Fuselöl.	Secundärer Butylalkohol.	Tertiärer Butylalkohol oder Trimethylcarbinol.
CH^3 – CH^2 – CH^2 – $CHOH$	H^3C CH^3 \/ CH – CH^2OH	CH^3 – CH^2 – $CHOH$ – CH^3	H^3C CH^3 \/ COH – CH^3

Der normale Butylalkohol ist eine Flüssigkeit von dem specifischen Gewicht 0·8239 bei 0° und 0·8105 bei 20°, welche bei 116° siedet. Für den Gährungsbutylalkohol wurde das specifische Gewicht gefunden bei 18·5° zu 0·8032 (*J. B.* 1868, 443) und zu 0·804 (*Deutsche Ges. Ber.* 1869, 128); der Siedepunct liegt bei 109° (*J. B.* 1868, 443). Der secundäre Butylalkohol von dem specifischen Gewicht 0·827 bei 0° und 0·81 bei 22° siedet bei 99° (*J. B.* 1868, 443). Der tertiäre Butylalkohol ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und stellt bei 30° eine Flüssigkeit dar von 0·7788 spec. Gewicht, welches sich für 0° zu 0·8075 berechnet aus der Ausdehnung zwischen 30 und 50°; der Siedpunct liegt bei 82·5°. Butlerow (*Chem. Centr.* 1871, 450; aus *Bull. Pétersb.* 16, 290).

Die verschiedenen chemischen Eigenschaften dieser isomeren Verbindungen, ihre verschiedene Entstehungsart und die Bildung verschiedener Abkömmlinge bei Einwirkung derselben Körper, werden weiter unten besprochen.

Fernere Beispiele metamerer Körper liefern die Verbindungen der Formel NC^3H^9:

Propylamin.	Aethylmethylamin.	Trimethylamin.
C^3H^7 NH H	C^2H^5 NCH^3 H	CH^3 NCH^3 CH^3

Weiterhin die Verbindungen der Formel $C^6H^{14}O$:

Hexylalkohol.	Methylamyläther.	Aethylbutyläther.	Dipropyläther.
C^6H^{13} – O – H	CH^3 – O – C^5H^{11}	C^2H^5 – O – C^4H^9	C^3H^7 – O – C^3H^7

Man hat auch noch weiter unterschieden (*Kurzes Lehrbuch der Chemie* von H. E. Roscoe, 1871, 259 u. 260) zwischen Isomerie im engeren Sinn und Metamerie

indem man Körper wie diejenigen der viertletzten und diejenigen der drittletzten der aufgeführten Gruppen, welche „die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen mit einander verbunden“ enthalten, als isomer im engeren Sinn und dagegen Körper, wie diejenigen der zweitletzten und diejenigen der letzten Gruppe, in welchen „verschiedene kohlenstoffhaltige Radikale durch mehrwerthige Elemente zusammengehalten werden“ als metamere bezeichnet hat. Will man eine derartige eingehendere Unterscheidung machen, so ist solche zwar in der angeführten Beschränkung auf Kohlenstoffverbindungen bis jetzt allein von praktischer Bedeutung, aber man darf nicht vergessen, daß dieselbe, entsprechend dem üblichen, oben gegebenen Begriff von Isomerie im engeren Sinn und Metamerie, gegebenen Falls auch ebensowohl Verbindungen anderer Elemente, wie z. B. solche des Siliciums umfaßt.

Metamerie oder Isomerie im engeren Sinn kann auch unter Molekülverbindungen statthaben. So ist z. B. die Formel C^6H^7ClBrN der Ausdruck sowohl der in einem Molekül des chlorwasserstoffsauren Bromanilins, als auch der in einem Molekül des bromwasserstoffsauren Chloranilins enthaltenen elementaren Atome. Die verschiedene Anordnung der Atome und das hierdurch bedingte verschiedene Verhalten beider Körper ergiebt sich aus folgenden Constitutionsformeln:

$H^2NC^6H^4Br,HCl$	$H^2NC^6H^4Cl,HBr$
Chlorwasserstoffsaures Bromanilin.	Bromwasserstoffsaures Chloranilin.

Polymer sind solche Körper, welche bei gleicher procentischer Zusammensetzung verschiedene Molekulargewichte besitzen, z. B.

C^2H^4O	und	$C^4H^8O^2$;
Aldehyd.		Buttersäure.
CNCl	und	$C^3N^3Cl^3$;
Cyanchlorid.		Cyanurchlorid.

ferner die Kohlenwasserstoffe der Formel C^nH^{2n}:

C^2H^4,	C^3H^6,	C^4H^8,	C^5H^{10} u. s. w.
Aethylen.	Propylen.	Butylen.	Amylen.

Als *homologe* pflegt man solche chemische Verbindungen zu bezeichnen, welche bei einem Zusammensetzungsunterschied von nC^2H^2 eine entsprechende chemische Constitution besitzen. So bilden z. B. die zunächst vorstehenden Verbindungen eine homologe Reihe.

Fettkörper. Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n+2}.

Als Fettkörper pflegt man diejenigen Kohlenstoffverbindungen zu bezeichnen, in welchen die Kohlenstoffatome kettenförmig verbunden sind, ohne daß eine Schließung dieser Kette zu einem Ring durch weitere gegenseitige Sättigung von Bindungseinheiten irgendwo anzunehmen wäre. In den Fettkörpern steht also ein Kohlenstoffatom mit einem anderen entweder nur unmittelbar oder nur durch Vermittelung anderer Kohlenstoffatome in Verbindung, nicht aber unmittelbar und mittelbar zugleich.

Außer der einfachen Kette von Kohlenstoffatomen, in welcher kein Kohlenstoffatom mit mehr als 2 anderen Kohlenstoffatomen in Verbindung steht, sind auch Seitenketten dadurch möglich, daß dasselbe Kohlenstoffatom mit 3 oder auch 4 anderen Kohlenstoffatomen in Verbindung stehen und an diese sich wieder weitere Kohlenstoffatome anlagern können in einfacher Kette oder unter Wiederholung der Seitenkettenbildung u. s. f.

Bei durchgehends einfacher gegenseitiger Bindung ist die Zahl der von n Kohlenstoffatomen gebotenen freien Bindungseinheiten oder die Zahl der einwerthigen Atome oder einwerthigen Atomgruppen, welche die Gruppe von n Kohlenstoffatomen zu fesseln vermag

$$B = 2 + 2n,$$

bei vorkommender doppelter und dreifacher Bindung

$$B = 2 + 2n - 2b_2 - 4b_3,$$

wenn man die früher S. 93 u. 95 gewählten Bezeichnungen beibehält.

Die Anzahl der bekannten der ersteren Formel entsprechenden, also einfache gegenseitige Bindung der Kohlenstoffatome zeigenden Verbindungen ist sehr groß, zumal weiterhin noch häufig je 2 oder 3 einwerthige Atome durch je ein einwerthiges oder ein dreiwerthiges Atom vertreten werden.

Zunächst bieten sich diejenigen Körper, in welchen sämmtliche Bindungseinheiten der Kohlenstoffgruppe durch Wasserstoffatome in Beschlag genommen werden, d. h. die Kohlenwasserstoffe der Form C^nH^{2n+2}, welche man als *Paraffine* bezeichnet hat.

Eine erste Klasse der letzteren bilden diejenigen, in welchen die Kohlenstoffatome in einfacher Kette an einander gereiht sind und also kein Kohlenstoffatom mit mehr als 2 anderen in Verbindung steht. Zur diesen gehören

		Siedpunct *).
Methylwasserstoff oder Methan	CH^4	Gas
Aethylwasserstoff oder Aethan	CH^3 | CH^3	"
Propylwasserstoff oder Propan	CH^3 | CH^2 | CH^3	"
Butylwasserstoff oder Butan	CH^3 | CH^2 | CH^2 | CH^3	+1°
Pentylwasserstoff oder Pentan	CH^3 | CH^2 | CH^2 | CH^2 | CH^3	38
Hexan **)	C^6H^{14}	70

*) Diese beobachteten Siedpuncte sind entnommen einer Zusammenstellung von Schorlemmer (*Chem. News* 1872, 25, 101).

**) Die Structurformeln entsprechen durchaus den vorstehend ausgeführten.

		Siedpunct.
Heptan	C^7H^{16}	99
Octan	C^8H^{18}	124
Dodekan	$C^{12}H^{26}$	202
Hekdekan	$C^{16}H^{34}$	278

Bis zu 3 Kohlenstoffatomen ist eine andere Anordnung überhaupt nicht denkbar und beginnt die Möglichkeit isomerer Körper erst mit 4 Kohlenstoffatomen. Demgemäß kennt man auch nur je einen Kohlenwasserstoff der Formeln CH^4, C^2H^6, C^3H^8.

Eine zweite Klasse von Kohlenwasserstoffen entsteht dadurch, daß 1 Kohlenstoffatom 3 andere bindet:

		Siedpunct.
Trimethylmethan	CH^3 – HC(–CH^3) – CH^3	−15°
Dimethyläthylmethan Amylwasserstoff.	CH^3 – HC(–CH^3) – CH^2 – CH^3	+30°
Dimethylpropylmethan Aethylbutyl.	CH^3 – HC(–CH^3) – C^3H^7	62°
Dimethylbutylmethan Aethylamyl.	CH^3 – HC(–CH^3) – C^4H^9	91°

Mit 6 Kohlenstoffatomen beginnt die Möglichkeit, daß 2 Kohlenstoffatome je mit 3 anderen vereinigt sein können:

		Siedpunct.
Tetramethyläthan	CH^3 – H^3C–CH – H^3C–CH – CH^3	58°
Tetramethylbutan	CH^3 – H^3C–CH – CH^2 – CH^2 – H^3C–CH – CH^3	109°
Tetramethylpentan *)	$C^4H^6(CH^3)^4$	—
Tetramethylhexan	$C^6H^{10}(CH^3)^4$	—

*) Die Structurformeln entsprechen durchaus den vorstehend ausgeführten.

Denkbarer Weise würden von 8 Kohlenstoffatomen an 3 mit je 3 anderen sich binden können:

```
                 |                        |
              ≡C-C-C≡                  ≡C-C-C≡
                 |                        |
              ≡C-C-    ,                  C=
                 |                        |
              ≡C-C-C≡                  ≡C-C-      u. s. f.;
                 |                        |
                                       ≡C-C-C≡
                                          |
```

von 10 Kohlenstoffatomen an 4 mit je 3 anderen, überhaupt wären von n Kohlenstoffatomen an stets $\frac{n-2}{2}$ solcher an 3 andere gebundene Kohlenstoffatome möglich. Ferner könnten sich an diese anderen in kettenförmiger Bindung weitere Kohlenstoffatome anreihen. Doch sind außer den oben aufgeführten Kohlenwasserstoffen derartige weitere noch nicht bekannt.

Endlich kann ein Kohlenstoffatom mit 4 anderen in Verbindung stehen:

```
                                                       Siedpunct.
                                    CH³
                                    |
Tetramethylmethan . . . .       H³C-C-CH³                9·5°
                                    |
                                    CH³
                                    CH³
                                    |
                                    CH²
                                    |
Dimethyldiäthylmethan . .       H³C-C-CH³                86°
                                    |
                                    CH²
                                    |
                                    CH³
```

Auch hier ist in Seitenketten die Wiederholung der vorhin schon betrachteten Bindungsweisen und auch der Bindung eines Kohlenstoffatoms an 4 andere und mithin eine große Zahl von Kohlenwasserstoffen denkbar, die noch dadurch vermehrt werden könnte, daß die Vertheilung gegebener Kohlenstoffatome in die Seitenketten sich änderte.

Doch sollen derartige mögliche Fälle, die sich je nach Umständen abgeändert bei den verschiedenen Klassen von Fettkörpern wiederholen ließen, nicht weiter verfolgt werden als wirklich bestehende Verbindungen ihnen nachgewiesenermaßen entsprechen.

Folgende isomere Gruppen sollen die verschiedene Constitution der Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n+2} veranschaulichen

1. von der Molekularformel C^4H^{10}:

```
     CH³
     |
     CH²                          CH³
     |                            |
     CH²                        HC-CH³
     |                            |
     CH³                          CH³
   Butan,                   Trimethylmethan,
Siedpunct 1°;              Siedpunct —15°.
```

2. von der Molekularformel C^5H^{12}:

```
CH³
|
CH²                CH³
|                  |
CH²            H³C–CH                 CH³
|                  |                  |
CH²                CH²           H³C–C–CH³
|                  |                  |
CH³                CH³                CH³
```

Aethylpropyl *), normaler Aethylwasserstoff, Siedpunct 38° **); Amylwasserstoff aus Fuselöl, Dimethyläthylmethan, Siedpunct 30° ***); Tetramethylmethan, Siedpunct 9·5°;

*) Wurtz (*J. B.* 1862, 407).
**) Schorlemmer (*Deutsche Ges. Ber.* 1871, 395).
***) Nach Schorlemmer (*Lehrb. der Kohlenstoffverb.* 1871, 97).

3. Von der Molekularformel C^7H^{16}:

```
CH³
|
CH²                CH³
|                  |
CH²            H³C–CH                 CH³
|                  |                  |
CH²                CH²                CH²
|                  |                  |
CH²                CH²           H³C–C–CH³
|                  |                  |
CH²                CH²                CH²
|                  |                  |
CH³                CH³                CH³
```

aus Azelaïnsäure *), Siedp. 100·5°; aus Steinöl, Siedp. 98—99° **). Aethylamyl *), Dimethylbutylmethan, Siedp. 90·5°. Dimethyldiäthylmethan, Siedpunct 86°.

*) Schorlemmer (*J. B.* 1865, 512).
**) Schorlemmer (*Deutsche Ges. Ber.* 1871, 395).

Alkohole $C^nH^{2n+2}O$. Säuren $C^nH^{2n}O^2$.

In diesen Alkoholen nimmt man das einwerthige Radikal C^nH^{2n+1} an, weil gerade diese Atomgruppe vorzugsweise häufig bei chemischen Umsetzungen unverändert aus einer Verbindung in die andere übergeht, wofür die nachher aufgeführten Umsetzungen vielfache Belege liefern.

Aus den Kohlenwasserstoffen C^nH^{2n+2} leiten sich diese Alkohole $C^nH^{2n+2}O$ durch folgende Reihe chemischer Vorgänge ab:

$$C^nH^{2n+2} + Cl^2 = HCl + C^nH^{2n+1}Cl$$

Chlorid des Alkoholradikals.

$$C^nH^{2n+1}Cl + AgOC^2H^3O = AgCl + (C^nH^{2n+1})'OC^2H^3O$$

Essigäther des Alkoholradikals.

$$(C^nH^{2n+1})OC^2H^3O + KOH = KOC^2H^3O + (C^nH^{2n+1})OH$$

Alkohol.

Es entstehen also die Alkohole $C^nH^{2n+1}OH$ aus den Kohlenwasser-

stoffen C^nH^{2n+2} dadurch, daß das einwerthige Radikal Hydroxyl OH an Stelle eines Wasserstoffatoms tritt.

Von den mannigfachen Verbindungen der Alkoholradikale und ihrer Ueberführbarkeit aus einer Verbindung in die andere, sowie von ihrem meistens dem Wasserstoff H entsprechenden Verhalten mögen beispielsweise noch folgende Umsetzungen eine ungefähre Vorstellung geben:

$$C^2H^5OH + HCl = HOH + C^2H^5Cl$$
Aethylalkohol. Aethylchlorid.

$$C^2H^5OH + HO^3N = HOH + C^2H^5O^3N$$
Salpetersäure. Aethylnitrat, Salpetersäure-Aethyläther.

$$C^2H^5OH + H(SO^4)^{II}H = HOH + H(SO^4)^{II}C^2H^5$$
Schwefelsäure. Aethylschwefelsäure.

$$3HOH + 3J + P = PO^3H^3 + 3HJ$$
$$3C^2H^5OH + 3J + P = PO^3H^3 + 3C^2H^5J$$
Aethyljodid.

Diese wie auch mitunter noch folgende Umsetzungsgleichungen sollen nur unter Wahrung der Atomgewichte der Elemente und der Molekulargewichte derjenigen Körper, um die es sich besonders handelt, in einfachster Weise die Mengenverhältnisse der vor und nach der Umsetzung vorhandenen Körper darstellen. Will man den Molekulargewichten aller betheiligten Körper Rechnung tragen, so kann dies stets durch eine Vervielfachung, in obigem Fall durch eine Vervierfachung, der Gleichungen geschehen.

$$3HOH + PCl^3 = 3HCl + PO^3H^3$$
$$3C^2H^5OH + PCl^3 = 3HCl + PO^3(C^2H^5)^3$$
Phosphorigsäureäthyläther.

$$HOC^2H^5 + Na = NaOC^2H^5 + H$$
Natriumäthylat.

$$NaOC^2H^5 + C^2H^5J = (C^2H^5)OC^2H^5 + NaJ$$
Diäthyläther.

$$NaOC^2H^5 + C^5H^{11}J = (C^5H^{11})OC^2H^5 + NaJ$$
Amyljodid. Aethylamyläther.

$$C^2H^5Cl + KSH = KCl + (C^2H^5)SH$$
Kaliumhydrosulfid. Aethylhydrosulfid, Mercaptan.

$$2C^2H^5Cl + KSK = 2KCl + (C^2H^5)SC^2H^5$$
Kaliumsulfid. Aethylsulfid.

$$C^2H^5J + NH^3 = HJ + NH^2C^2H^5$$
Aethylamin.

$$C^2H^5J + NH^2C^2H^5 = HJ + NH(C^2H^5)^2$$
Diäthylamin.

$$C^2H^5J + NH(C^2H^5)^2 = HJ + N(C^2H^5)^3$$
Triäthylamin.

Auf entsprechende Weise lassen sich auch gemischte Amine, wie Methyläthylamylamin $N(CH^3)(C^2H^5)(C^5H^{11})$, erhalten. Auch kennt man entsprechende Verbindungen des Phosphors, das Triäthylphosphin $P(C^2H^5)^3$ und jetzt nach A. W. Hofmann (*Deutsch. Ges. Ber.* 1871, 430) auch das Monäthylphosphin $PH^2C^2H^5$ und das Diäthylphosphin $PH(C^2H^5)^2$; ferner des Arsens, das Triäthylarsin; des Antimons, das Triäthylstibin; des Bors, das Bortriäthyl. Mit ein-, zwei- und vierwerthigen Metallen lassen sich die Alkohole ebenfalls verbinden: Natriumäthyl NaC^2H^5, Zinkäthyl $Zn(C^2H^5)^2$, Zinnäthyl $Sn(C^2H^5)^4$.

$$C^2H^5Cl + MCN \text{ (bei höherer Temperatur)} = MCl + \begin{matrix} C^2H^5 \\ | \\ CN \end{matrix}$$
Metallcyanid. Propionitril.

$$C^3H^5N + 2H^2 = C^3H^7NH^2$$
Propionitril. Propylamin.

$$NaOC^2H^5 + ClCN = NaCl + (CN)OC^2H^5$$
Natriumäthylat. Cyanchlorid. Aethylcyanat.

$$(CN)OC^2H^5 + KOH = (CN)OK + (C^2H^5)OH$$
Kaliumcyanat.

$$KOCN + K(SO^4)C^2H^5 = K(SO^4)K + OC{=}N{-}C^2H^5$$
Kaliumcyanat. Kaliumäthylsulfat. Aethylcarbonylamin.

$$OCNC^2H^5 + HOH = OCO + H^2NC^2H^5$$
Aethylcarbonylamin. Kohlendioxyd. Aethylamin.

Die durch nächstvorstehende Umsetzungen veranschaulichte Isomerie zwischen Aethylcyanat und Aethylcarbonylamin wiederholt sich bei dem Aethylsulfocyanat und Aethylsulfocarbonylamin:

$$N{\equiv}C{-}S{-}C^2H^5 + HOK = NCSK + HOC^2H^5$$
Aethylsulfocyanat. Aethylalkohol.

$$S{=}C{=}N{-}C^2H^5 + 2HOH = CO^2 + H^2S + H^2NC^2H^5$$
Aethylsulfocarbonylamin. Aethylamin.

Bei den *primären Alkoholen* $C^nH^{2n+2}O$ lagert sich die Hydroxylgruppe OH an ein Kohlenstoffatom an, welches nur mit *einem* anderen Kohlenstoffatom in Verbindung steht. Die Constitution der primären Alkohole drückt sich demnach aus durch die allgemeine Structurformel:

$$\begin{matrix} C^rH^{2r+1} \\ | \\ HOCH^2 \end{matrix} \qquad r + 1 = n.$$

Es sind folgende primäre Alkohole bekannt:

		Siedpunct.
Methylalkohol	CH^4O	66°
Aethylalkohol	C^2H^6O	78·5
Propylalkohol	C^3H^8O	96—97, auch 97·4 *)
Normaler Butylalkohol **)	$C^4H^{10}O$	116
Isobutylalkohol oder Gährungsbutylalkohol	$C^4H^{10}O$	109
Normaler Amylalkohol ***)	$C^5H^{12}O$	137
Gährungsamylalkohol	$C^5H^{12}O$	128—132
Normaler Hexylalkohol	$C^6H^{14}O$	156·6 †)
Caproylalkohol	$C^6H^{14}O$	150
Heptylalkohol	$C^7H^{16}O$	170
Octylalkohol	$C^8H^{18}O$	192
Nonylalkohol	C^9H^{20}	—
Dekatylalkohol	$C^{10}H^{22}O$	212
		Schmelzpunct.
Cetylalkohol	$C^{16}H^{34}O$	50°
Cerylalkohol	$C^{27}H^{56}O$	79
Myricylalkohol	$C^{30}H^{62}O$	85

*) Linnemann (*Ann. Pharm.* 1872, 161, 26).
**) Vergl. S. 113.
***) Vergl. S. 113.
†) Nach einer Zusammenstellung von Schorlemmer (*Chem. News* 1872, 25, 102).

Von den primären Alkoholen bezeichnet man diejenigen als die *normalen*, bei welchen kein Kohlenstoffatom mit mehr als zwei anderen Kohlenstoffatomen in Verbindung steht:

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ HOCH^2 \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ H^3C\text{-}CH \\ | \\ HOCH^2 \end{array}$$

Normaler primärer Butylalkohol, nach Lieben u. Rossi (*Ann. Pharm.* 1871, 158, 144). — Primärer Isobutylalkohol, Gährungsbutylalkohol.

Diese Isomerie entspricht genau den bei den Kohlenwasserstoffen C^nH^{2n+2} möglichen Isomerien (s. S. 106). Es sind von jedem Kohlenstoffgehalt gerade so viel primäre Alkohole denkbar, als Kohlenwasserstoffe der Formel C^nH^{2n+2} von gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen.

Bei den *secundären Alkoholen* $C^nH^{2n+2}O$ lagert sich die Hydroxylgruppe OH an ein Kohlenstoffatom an, welches mit *zwei* anderen Kohlenstoffatomen in Verbindung steht. Die Constitution der secundären Alkohole drückt sich demnach aus durch die allgemeine Structurformel:

$$\begin{array}{c} C^rH^{2r+1} \\ | \\ HOCH \\ | \\ C^sH^{2s+1} \end{array} \qquad r + s + 1 = n.$$

Es sind folgende secundäre Alkohole bekannt:

		Siedpunct.
Dimethylcarbinol . . . . . Isopropylalkohol.	CH^3 — HO-CH — CH^3	84, auch 82·85° *)
Methyläthylcarbinol	CH^3 — HO-CH — C^2H^5	97
Methylpropylcarbinol . . . . Hydrat des Aethylallyl.	CH^3 — HO-CH — CH^2 — CH^2 — CH^3	120—123
Methylpseudopropylcarbinol . .	CH^3 — HO-CH — H^3C-CH — CH^3	104—108
Methylbutylcarbinol (vgl. S. 114)	CH^3 — HO-CH — C^4H^9	140—141
Methylhexylcarbinol	CH^3 — HO-CH — C^6H^{13}	184
Methylmonylcarbinol	CH^3 — HO-CH — C^9H^{19}	229

*) Linnemann (*Ann. Pharm.* 1872, 161, 50).

Isomerien innerhalb der secundären Alkohole sind denkbar sowohl bei Isomerie der Atomgruppen C^rH^{2r+1}, C^sH^{2s+1} als auch bei verschiedener Vertheilung derselben Summe a von Kohlenstoffatomen auf die beiden Gruppen C^rH^{2r+1}, C^sH^{2s+1}, so daß stets $r + s = a$.

Für die obige Constitution der secundären Alkohole spricht u. a. auch ihre durch folgendes Beispiel veranschaulichte Entstehungsweise:

$$2\begin{array}{c}CH^3\\|\\OCCl\end{array} + Zn\begin{array}{l}-C^2H^5\\-C^2H^5\end{array} = ZnCl^2 + 2\begin{array}{c}CH^3\\|\\OC\\|\\C^2H^5\end{array}$$

Acetylchlorid. Zinkdiäthyl. Methyläthylketon.

$$\begin{array}{c}CH^3\\|\\OC\\|\\C^2H^5\end{array} + H^2 = \begin{array}{c}CH^3\\|\\HOCH\\|\\C^2H^5\end{array}$$

Methyläthylketon. Methyläthylcarbinol, secundärer Butylalkohol.

Bei den *tertiären Alkoholen* $C^nH^{2n+2}O$ lagert sich die Hydroxylgruppe OH an ein Kohlenstoffatom an, welches mit *drei* anderen Kohlenstoffatomen in Verbindung steht. Die Constitution der tertiären Alkohole drückt sich demnach aus durch die allgemeine Structurformel:

$$\begin{array}{l}\quad\;\; C^rH^{2r+1}\\ \quad\;\;|\\ HO\text{-}C\text{-}C^tH^{2t+1}\\ \quad\;\;|\\ \quad\;\; C^sH^{2s+1}\end{array} \qquad r + s + t + 1 = n.$$

Es sind folgende tertiäre Alkohole bekannt:

		Siedpunct.
Trimethylcarbinol	$\begin{array}{c}CH^3\\|\\HO\text{-}C\text{-}CH^3\\|\\CH^3\end{array}$	82°
Dimethyläthylcarbinol	$\begin{array}{c}CH^3\\|\\HO\text{-}C\text{-}CH^3\\|\\C^2H^5\end{array}$	98·5—102
Dimethylpropylcarbinol	$\begin{array}{c}CH^3\\|\\HO\text{-}C\text{-}CH^3\\|\\CH^2\\|\\CH^2\\|\\CH^3\end{array}$	114—117
Dimethylpseudopropylcarbinol . (vergl. S. 114)	$\begin{array}{c}CH^3\\|\\HO\text{-}C\text{-}CH^3\\|\\H^3C\text{-}CH\\|\\CH^3\end{array}$	112—113
Methyldiäthylcarbinol (vgl. S. 114)	$\begin{array}{c}CH^3\\|\\CH^2\\|\\HO\text{-}C\text{-}CH^3\\|\\CH^2\\|\\CH^3\end{array}$	119—121

		Siedpunct.
Triäthylcarbinol *)	$HO\text{-}C(C^2H^5)_3$	140—142°
Diäthylpropylcarbinol **) . . .	$HO\text{-}C(C^2H^5)_2\text{-}C^3H^7$	145—155

*) NAHAPETIAN (*Petersb. Akad. Bull.* 16, 296; im Ausz. *Chem. Centr.* 1871, 450).
**) BUTLEROW (*J. B.* 1865, 461).

Isomerien innerhalb der tertiären Alkohole sind denkbar sowohl bei Isomerie der Atomgruppen C^rH^{2r+1}, C^sH^{2s+1}, C^tH^{2t+1}, als auch bei verschiedener Vertheilung derselben Summe a von Kohlenstoffatomen auf die drei Gruppen C^rH^{2r+1}, C^sH^{2s+1}, C^tH^{2t+1}, so daß stets $r + s + t = a$ ist.

Für die obige Constitution der tertiären Alkohole spricht u. a. auch ihre durch folgendes Beispiel veranschaulichte Entstehungsweise:

$$2\,\overset{CH^3}{\underset{|}{O}CCl} + 2Zn{<}^{CH^3}_{CH^3} + H^2O = ZnO + ZnCl^2 + 2HOC(CH^3)_3$$

Acetylchlorid. Zinkdimethyl. Trimethylcarbinol, tertiärer Butylalkohol.

Hinsichtlich der *Isomerie der Alkohole* $C^nH^{2n+2}O$ überhaupt, sollen die folgenden Zusammenstellungen einen Einblick gewähren, in wie weit den theoretisch möglichen Fällen die wirklich beobachteten bis jetzt entsprechen.

Die Entwicklung der theoretisch möglichen Constitutionsformeln unter Zugrundelegung der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs, der Gleichartigkeit der 4 Bindungseinheiten des Kohlenstoffs und der gegenseitigen Bindung der Atome führt zur Erkenntniß, daß nur vorkommen können:

1 Methylalkohol: $HOCH^3$,

1 Aethylalkohol: $CH^3\text{-}HOCH^2$,

2 Propylalkohle: $CH^3\text{-}CH^2\text{-}HOCH^2$, primärer Propylalkohol, Siedpunct 97·4°. — $CH^3\text{-}HOCH\text{-}CH^3$, secundärer Propylalkohol, Dimethylcarbinol, Isopropylalkohol, Siedpunct 84°.

Der *primäre Propylalkohol* ist neuerdings synthetisch dargestellt worden, indem Cyanäthyl in Propionsäure verwandelt, aus dem Kalksalz dieser durch Destillation mit ameisensaurem Kalk der Aldehyd der Propionsäure gewonnen und dieser durch Natriumamalgam zu Propylalkohol reducirt wurde. ROSSI (*Gazz. chim. ital.* 1871, 230; *J. pr. Chem.* 1871, [2], 3, 455). Derselbe ist in kleiner Menge im Fuselöl aus Weintrebern, Runkelrüben und im Fruchtbranntwein enthalten. Der *secundäre* Propylalkohol kann u. a. aus dem durch Behandeln des Glycerins mit einem Ueberschusse von rauchender Jodwasserstoffsäure sich bildenden Isopropyljodid $CH^3\text{-}JCH\text{-}CH^3$ durch die auf

S. 107 angeführten chemischen Vorgänge erhalten werden oder durch Behandeln von Aceton mit Natriumamalgam und Wasser

```
CH³          CH³
|            |
CO  + H² =  HCOH.
|            |
CH³          CH³
```

Die 4 *Butylalkohole* sind bereits dargestellt worden:

```
  CH³                          CH³
  |                            |
  CH²           CH³            CH²            CH³
  |             |              |              |
  CH²        H³C-CH          HOCH          HOC-CH³
  |             |              |              |
HOCH²         HOCH²            CH³            CH³
```

Normaler primärer Butylalkohol.	Primärer Isobutylalkohol, Gährungsbutylalkohol.	Secundärer Butylalkohol, Methyläthylcarbinol.	Tertiärer Butylalkohol, Trimethylcarbinol.

Der *normale primäre* Butylalkohol wurde nach LIEBEN u. ROSSI (*Ann. Pharm.* 1871, 158, 174) erhalten, indem zunächst durch trockene Destillation von ameisensaurem und buttersaurem Kalium der Butylaldehyd dargestellt und dieser durch Reduction mit Natriumamalgam in saurer Lösung in Alkohol übergeführt wurde. Der *primäre Isobutylalkohol* findet sich in den Fuselölen. Bezüglich der Bildung des *secundären* und des *tertiären* Butylalkohols s. S. 111 u. 112. Das Jodid des *secundären* Butylalkohols bildet sich durch Erhitzen von Erythrit mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und kann seinerseits zur Darstellung des Alkohols dienen.

Bis zu C^4 sind also alle theoretisch möglichen Fälle als wirklich vorkommend nachgewiesen, aber auch keiner mehr, zum Beweis der jedenfalls vorläufig noch anzuerkennenden Berechtigung der zu Grunde gelegten theoretischen Anschauungen.

Den 5 bekannten *Amylalkoholen* kommen mit großer Wahrscheinlichkeit folgende Structurformeln nach LIEBEN u. ROSSI (*Gazz. chim. ital.* 1871, 321; *Ann. Pharm.* 1871, 159, 78; *J. pr. Chem.* 1871 [2], 3, 464; *Chem. Centr.* 1871, 498) zu:

```
  Primäre Alkohole.          Secundäre Alkohole.        Tertiärer Alkohol.

  CH³                        CH³
  |                          |
  CH²         CH³            CH²         CH³               CH³
  |           |              |           |                 |
  CH²      H³C-CH            CH²      H³C-CH               CH²
  |           |              |           |                 |
  CH²         CH²          HOCH        HOCH             HOC-CH³
  |           |              |           |                 |
HOCH²       HOCH²            CH³         CH³               CH³
```

Normaler Amylalkohol; Siedpunct 137°.	Optisch unwirksamer Gährungsamylalkohol; Siedp. 128-132°.	Methylpropylcarbinol, Hydrat des Aethylallyls; Siedp. 120-123°.	Methylpseudopropylcarbinol, Amylenhydrat; 104-108°.	Dimethyläthylcarbinol; Siedp. 98·5—102°.

Möglich erscheinen noch folgende 3 Amylalkohole:

```
      Primäre Alkohole.             Secundärer Alkohol.
    CH³          CH³                      CH³
    |            |                        |
    CH²      H³C-C-CH³                    CH²
    |            |                        |
 H³C-CH        HOCH²                    HOCH
    |                                     |
  HOCH²                                   CH²
                                          |
                                          CH³
```

In dieser Weise nimmt die Zahl der möglichen Isomerien mit steigen dem Kohlenstoffgehalt rasch zu, doch sind die weiteren Alkohole noch nich umfassender dargestellt und untersucht worden, und sollen nachstehen nur noch 5 bekannte *Hexylalkohole* aufgeführt werden.

Primärer Alkohol.	Secundärer Alkohol.	Tertiäre Alkohole.		
$\begin{array}{c} C^5H^{11} \\ \vert \\ HOCH^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} CH^3 \\ \vert \\ HOCH \\ \vert \\ C^4H^9 \end{array}$	$\begin{array}{c} CH^3 \\ \vert \\ HOC\text{-}CH^3 \\ \vert \\ CH^2 \\ \vert \\ CH^2 \\ \vert \\ CH^3 \end{array}$	$\begin{array}{c} CH^3 \\ \vert \\ HOC\text{-}CH^3 \\ \vert \\ H^3C\text{-}CH \\ \vert \\ CH^3 \end{array}$	$\begin{array}{c} CH^3 \\ \vert \\ CH^2 \\ \vert \\ HOC\text{-}CH^3 \\ \vert \\ CH^2 \\ \vert \\ CH^3 \end{array}$
Caproylalkohol [1]). Siedp. 150—155°.	Methylbutylcarbinol [2]). Siedpunct 140—141°.	Dimethylpropylcarbinol [3]). Siedp. 114-117°.	Dimethylpseudopropylcarbinol [4]). Siedp. 112—113°.	Methyldiäthylcarbinol [5]). Siedpunct 119-121°.

[1]) Pelouze u. Cahours (*J. B.* 1863, 527); Harnitz-Harnitzky (*J. B.* 1865, 322) Schorlemmer (*Deutsche Ges. Ber.* 1870, 616; *Chem. Centr.* 1870, 466).
[2]) Schorlemmer (*Deutsche Ges. Ber.* 1870, 616; *Chem. Centr.* 1870, 466).
[3]) Butlerow (*J. B.* 1865, 461).
[4]) Prianischnikow (*Petersb. Akad. Bull.* 16, 299; im Ausz. *Chem. Centr.* 1871, 451)
[5]) Butlerow (*J. B.* 1865, 461).

Den verschiedenen Alkoholen, den Hydroxylverbindungen der Alkohol-radikale, entsprechen Haloïdverbindungen, d. h. Chlor-, Brom- und Jodverbindungen der Alkoholradikale, welche durch Ersetzung des Hydroxyls der Alkohole durch ein Atom der genannten Elemente erhalten werden können gemäß nachstehenden, wirklich ausgeführte Umsetzungen veranschaulichenden Gleichungen.

Die Giltigkeit der folgenden Umsetzungsgleichungen beschränkt sich nicht au die aufgeführten einzelnen Alkoholradikale, sondern für letztere könnte das allgemein Zeichen AR $= C^nH^{2n+1}$ gesetzt werden, wenn auch die angegebenen Methoden nicht für alle Alkohole durchprobirt sind und in der Praxis bald das eine bald das andere Verfahren leichter zum Ziele führt:

$$HOCH^3 + NaCl + H(SO^4)H = H(SO^4)Na + HOH + ClCH^3$$
Methylalkohol. Methylchlorid.

$$HOC^2H^5 + HCl = HOH + ClC^2H^5$$
Aethylalkohol. Aethylchlorid.

$$5HOCH^3 + P + 5J = (PO^4)H^3 + HOH + 5JCH^3$$
Phosphorsäure. Methyljodid.

$$5OHC^2H^5 + P + 5Br = (PO^4)H^3 + HOH + 5BrC^2H^5$$
Aethylbromid.

Die Bildung der primären Chloride der Alkoholradikale aus den Kohlenwasserstoffen C^nH^{2n+2} folgt der Gleichung:

$$C^nH^{2n+2} + Cl^2 = HCl + ClC^nH^{2n+1}.$$

Die Bildung secundärer Haloïdverbindungen aus den später zu besprechenden Kohlenwasserstoffen C^nH^{2n} versinnlicht die Gleichung:

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ \vert \\ CH \\ \Vert \\ CH^2 \end{array} + HJ = \begin{array}{c} CH^3 \\ \vert \\ JCH \\ \vert \\ CH^3 \end{array}$$

Propylen. Secundäres Propyljodid, Isopropyljodid.

Da das Propylen aus der primären Hydroxylverbindung des Propyls durch Entziehung von Wasser darstellbar ist, so bietet sich in vorstehender Gleichung zugleich ein Weg für den Uebergang aus der Reihe der primären Verbindungen der Alkoholradikale in diejenige der secundären.

Eine entsprechende Umwandlung primärer Verbindungen der Alkoholradikale in tertiäre veranschaulichen folgende Umsetzungen:

$$\begin{matrix} H^3C & CH^3 \\ \diagdown & \diagup \\ & CH \\ & | \\ & JCH^2 \end{matrix} - HJ = \begin{matrix} H^3C & CH^3 \\ \diagdown & \diagup \\ & C \\ & \| \\ & CH^2 \end{matrix}$$

Isobutyljodid, Gährungsbutyljodid. Isobutylen.

$$H^3C\text{-}\overset{CH^3}{\underset{\underset{CH^2}{\|}}{\overset{|}{C}}} + HJ = H^3C\text{-}\overset{CH^3}{\underset{\underset{CH^3}{|}}{\overset{|}{C}}}J$$

Isobutylen. Tertiäres Butyljodid.

Letzteres liefert mit feuchtem Silberoxyd Trimethylcarbinol.

Die Bildung der Alkohole aus den Haloïdverbindungen der Alkoholradikale folgt der Gleichung

$$HaC^nH^{2n+1} + MOH = MHa + HOC^nH^{2n+}$$

Haloïdverbindung des Alkoholradikals. Metallhydroxyd. Alkohol.

Die *primären Alkohole* verlieren bei gemäßigter *Oxydation* zunächst zwei Atome Wasserstoff und gehen in *Aldehyde* über:

$$C^nH^{2n+2}O + O = C^nH^{2n}O + HOH$$

Alkohol. Aldehyd.

Die Aldehyde besitzen die Fähigkeit, sich mit Wasserstoff im Entstehungszustande wieder zu vereinigen unter Rückbildung der Alkohole:

$$C^nH^{2n}O + H_2 = C^nH^{2n+2}O$$

Aldehyd. Alkohol.

Bei weiterer Oxydation nehmen die durch Abgabe von zwei Wasserstoffatomen aus den Alkohlen entstandenen Aldehyde noch ein Sauerstoffatom auf und gehen in sogenannte *fette Säuren* über:

$$C^nH^{2n}O + O = C^nH^{2n}O^2$$

Aldehyd. fette Säure.

oder

$$C^nH^{2n+2}O + O^2 = HOH + C^nH^{2n}O^2.$$

Alkohol. fette Säure.

Das Verhalten der fetten Säuren und ihre genetischen Beziehungen berechtigen zur Annahme eines einwerthigen Radikals $C^nH^{2n-1}O$, welches dem Alkoholradikal C^nH^{2n+1} entspricht und dessen Hydroxylverbindung eben die Säure ist:

$$HOC^nH^{2n+1} \qquad HOC^nH^{2n-1}O;$$

Alkohol. Säure.

in der Säure wären sonach zwei Wasserstoffatome des Alkohols durch ein ihnen gleichwerthiges Sauerstoffatom ersetzt.

Folgende Umsetzungen und Verbindungen des besonderen Radikals Acétyl C^2H^3O mögen als Belege dienen für die vorerwähnten Anschauungen:

$$3HOC^2H^3O + PCl^3 = (PO^3)H^3 + 3ClC^2H^3O$$

Essigsäure. Acetylchlorid.

$$ClC^2H^3O + HOH = HCl + HOC^2H^3O$$

$$KOC^2H^3O + ClC^2H^5 = KCl + H^5C^2OC^2H^3O$$
Kaliumacetat. Aethylchlorid. Aethylacetat.

$$ClC^2H^3O + HOC^2H^5 = HCl + H^5C^2OC^2H^3O$$

$$ClC^2H^3O + NaOC^2H^3O = NaCl + OH^3C^2OC^2H^3O$$
Essigsäureanhydrid.

$$OH^3C^2OC^2H^3O + HOH = HOC^2H^3O + HOC^2H^3O$$

$$5HOC^2H^3O + P^2S^5 = P^2O^5 + 5HSC^2H^3O$$
Thiacetsäure.

Solche Säuren, welche Schwefel an Stelle des Sauerstoffs enthalten, bilden ebenfalls Salze, z. B. Kaliumthiacetat KSC^2H^3O; Aether z. B. Aethylthiacetat $H^5C^2SC^2H^3O$; Anhydride, z. B. Thiacetsäureanhydrid OH^3CSCH^3O.

Im Ammoniak können die Säureradikale ebenfalls Wasserstoff zersetzen: Ammoniak NH^3, Acetamid $NH^2(C^2H^3O)$, Diacetamid $NH(C^2H^3O)^2$, Aethyldiacetamid $NC^2H^5(C^2H^3O)^2$.

Bei anderen Umsetzungen spaltet die einwerthige Atomgruppe $C^nH^{2n-1}O$ sich in das zweiwerthige Radikal CO und das einwerthige C^rH^{2r+1}, wo $r = n-1$:

$$2\begin{array}{c}C^3H^7\\|\\HOCO\end{array} \text{(beim Durchleiten des galvanischen Stroms)} = 2OCO + H^2 + H^7C^3C^3H^7$$
Buttersäure. Dipropyl.

$$\begin{array}{c}CH^3\\|\\NaOCO\end{array} + NaOH = OC{<}^{ONa}_{ONa} + HCH^3$$
Natriumacetat. Natriumcarbonat. Methylwasserstoff.

Umgekehrt lassen sich die Atomgruppen CO und C^rH^{2r+1} zu $C^nH^{2n-1}O$ zusammensetzen:

$$NaCH^3 + OCO = \begin{array}{c}CH^3\\|\\NaOCO\end{array}$$
Natriummethyl. Natriumacetat.

Aus diesen chemischen Vorgängen erhellt, daß bei der Oxydirung der primären Alkohole zu fetten Säuren das Sauerstoffatom zwei Wasserstoffatome an einem Kohlenstoffatom ersetzt, welches nur mit *einem* anderen Kohlenstoffatom in Verbindung steht.

Bei der *Oxydation der primären Alkohole* gehen sämmtliche Kohlenstoffatome ungetheilt in eine einzige Säure über. So liefert der normale primäre Butylalkohol $\begin{array}{c}CH^3\\|\\CH^2\\|\\CH^2\\|\\HOCH^2\end{array}$, die Buttersäure [LIEBEN u. ROSSI (*Ann. Pharm.* 1871, 158, 159)] $\begin{array}{c}CH^3\\|\\CH^2\\|\\CH^2\\|\\HOCO\end{array}$, der primäre Isobutylalkohol $\begin{array}{c}CH^3\\|\\H^3C\text{-}CH\\|\\HOCH^2\end{array}$, die Isobuttersäure $\begin{array}{c}H^3C\ \ CH^3\\ \diagdown\diagup\\CH\\|\\HOCO\end{array}$.

Die *secundären Alkohole* verlieren bei gemäßigter *Oxydation* zunächst ebenfalls zwei Atome Wasserstoff und gehen in *Ketone* über, welche den Aldehyden isomer sind:

$$\begin{matrix} C^rH^{2r+1} \\ | \\ HCO \end{matrix} \quad r + 1 = n, \qquad \begin{matrix} C^sH^{2s+1} \\ | \\ CO \\ | \\ C^tH^{2t+1} \end{matrix} \quad s + t + 1 = n.$$

Aldehyd. Keton.

Bei Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand bilden sich auch aus den Ketonen wieder rückwärts die entsprechenden secundären Alkohole:

$$\begin{matrix} C^sH^{2s+1} \\ | \\ CO \\ | \\ C^tH^{2t+1} \end{matrix} + H^2 = \begin{matrix} C^sH^{2s+1} \\ | \\ HCOH. \\ | \\ C^tH^{2t+1} \end{matrix}$$

Keton. Secundärer Alkohol.

Bei weiterer Oxydation zerfallen die Ketone, beziehungsweise secundären Alkohole, in Säuren von niederem Kohlenstoffgehalt. Dimethylketon liefert Essigsäure und Ameisensäure. Ueberhaupt bleibt bei der Oxydation das kleinste Alkoholradikal in Verbindung mit dem Kohlenstoffatom des Carboxyls, und das andere oxydirt sich für sich.

Die *tertiären Alkohole* zerfallen bei der *Oxydation* ebenfalls in Säuren von niederem Kohlenstoffgehalt. Bei der Oxydation der tertiären Moleküle bleibt ein Alkoholradikal in Verbindung mit dem die drei Radikale zusammenhaltenden Kohlenstoffatome, und zwar das kleinste Radikal falls dieselben nicht gleich sind. Dasselbe oxydirt sich zu einer Säure $C^{t+1}H^{2(t+1)}O^2$; die beiden anderen Radikale oxydiren sich jedes für sich und geben, falls sie primäre waren, ebenfalls Säuren mit dem nämlichen Kohlenstoffgehalt C^s und C^r. BUTLEROW (*Deutsche Ges. Ber.* 1871, 931). BUTLEROW hat sich durch Wiederholung der Oxydation des Trimethylcarbinols in größeren Mengen überzeugt, daß dabei nicht Propionsäure, wie Er (*J. B.* 1865, 462) früher gefunden zu haben glaubte, sondern Isobuttersäure bilde. In den Fällen, wo Ameisensäure auftreten sollte, bildet sich natürlich Kohlensäure.

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ | \\ HO\text{-}C\text{-}CH^3 \\ | \\ CH^3 \end{matrix} + 3O^2 = H^2O + 2C^2H^4O^2 + CH^2O^2$$

Dimethyläthylcarbinol. Essigsäure. Ameisensäure.

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ | \\ HO\text{-}C\text{-}CH^3 \\ | \\ C^2H^5 \end{matrix} + 3O^2 = H^2O + 3C^2H^4O^2$$

Methyldiäthylcarbinol. Essigsäure.

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ | \\ HO\text{-}C\text{-}C^2H^5 \\ | \\ C^2H^5 \end{matrix} + 3O^2 = H^2O + C^3H^6O^2 + 2C^2H^4O^2$$

Triäthylcarbinol. Propionsäure. Essigsäure.

Diese Gesetzmäßigkeit kann man auch so ausdrücken, daß sich zuerst eines der Alkoholradikale, und zwar das höchste, falls dieselben ungleich sind, abtrenne, die beiden zurückbleibenden aber mit dem bindenden Kohlenstoffatom ein Aceton liefern, welches sich nach der angegebenen

Gesetzmäßigkeit oxydirt. Es erklärt sich hierdurch zugleich das Auftreten von Acetonen bei gemäßigter Oxydation der tertiären Alkohole.

Aus den fetten Säuren lassen sich wieder rückwärts die Alkohole darstellen durch folgende Vorgänge:

$$\underset{\text{Salz der Säure.}}{\overset{C^rH^{2r+1}}{MOCO}} + \underset{\text{Salz der Ameisensäure.}}{\overset{H}{MOCO}} = \underset{\text{Salz der Kohlensäure.}}{OC\begin{cases}OM\\OM\end{cases}} + \underset{\text{Aldehyd.}}{\overset{C^rH^{2r+1}}{COH}}$$

$$\underset{\text{Aldehyd.}}{\overset{C^rH^{2r+1}}{COH}} + H^2 = \underset{\text{Alkohol.}}{\overset{C^rH^{2r+1}}{HOCH^2}};$$

oder in nachstehender Weise:

$$\underset{\text{Säurechlorid.}}{ClC^nH^{2n-1}O} + \underset{\text{Säure.}}{3HOC^nH^{2n-1}O} + 2Na^2 = NaCl + \underset{\text{Natriumsalz der Säure.}}{3NaOC^nH^{2n-1}O} + \underset{\text{Alkohol.}}{HOC^nH^{2n+1}}.$$

Es sind folgende *fette Säuren* $C^nH^{2n}O^2$ bekannt:

		Siedpunct.	Schmelzpunct.
Ameisensäure	CH^2O^2	100°	1°
Essigsäure	$C^2H^4O^2$	118	17
Propionsäure	$C^3H^6O^2$	140	—
Normale Buttersäure	$C^4H^8O^2$	162	—
Isobuttersäure		153	—
Normale Valeriansäure	$C^5H^{10}O^2$	185	—
Gewöhnliche Valeriansäure		175	—
Rechts-polarisirende Valeriansäure		170	—
Trimethylessigsäure		—	—
Normale Capronsäure	$C^6H^{12}O^2$	205	—
Isocapronsäure		195	—
Oenanthylsäure	$C^7H^{14}O^2$	219	—
Caprylsäure	$C^8H^{16}O^2$	236	14
Nonylsäure*)	$C^9H^{18}O^2$	253·5	12—12·5
Pelargonsäure		260	18
Caprinsäure	$C^{10}H^{20}O^2$	270	30
Laurinsäure	$C^{12}H^{24}O^2$	—	43·6
Myristinsäure	$C^{14}H^{28}O^2$	—	53·8
Palmitinsäure	$C^{16}H^{32}O^2$	—	62
Margarinsäure	$C^{17}H^{34}O^2$	—	—
Stearinsäure	$C^{18}H^{36}O^2$	—	69·2
Arachinsäure	$C^{20}H^{40}O^2$	—	75
Behensäure	$C^{22}H^{44}O^2$	—	76
Hyänasäure	$C^{25}H^{50}O^2$	—	77
Cerotinsäure	$C^{27}H^{54}O^2$	—	78
Melissinsäure	$C^{30}H^{60}O^2$	—	80

*) Franchimont u. Zincke (*Deutsche Ges. Ber.* 1872, 19).

Man unterscheidet primäre, secundäre und tertiäre fette Säuren. Bei den *primären Säuren* $C^nH^{2n}O^2$ lagert sich die Carboxylgruppe H-O-C̍=O an ein Kohlenstoffatom an, welches nur mit *einem* anderen Kohlenstoffatom in Verbindung steht. Die Constitution der primären Säuren drückt sich demnach aus durch die allgemeine Structurformel:

$$\begin{array}{l} C^rH^{2r+1} \\ | \\ HCH \\ | \\ HOCO \end{array} \qquad r + 2 = n.$$

Isomerien innerhalb der primären fetten Säuren sind nur denkbar bei Isomerie der Atomgruppe C^rH^{2r+1}. Es sind daher möglich nur eine Ameisensäure $\begin{array}{c} H \\ | \\ HOCO \end{array}$, nur eine Essigsäure $\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ HOCO \end{array}$, nur eine Propionsäure $\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ HCH \\ | \\ HOCO \end{array}$, nur eine primäre Buttersäure $\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ HCH \\ | \\ HOCO \end{array}$; dagegen zwei primäre Valeriansäuren $\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ HCH \\ | \\ HOCO \end{array}$ und $\begin{array}{c} H^3C \quad CH^3 \\ \diagdown\diagup \\ CH \\ | \\ HCH \\ | \\ HOCO \end{array}$; vier primäre Capronsäuren

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ HCH \\ | \\ HOCO \end{array}, \quad \begin{array}{c} H^3C \quad CH^3 \\ \diagdown\diagup \\ CH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ HCH \\ | \\ HOCO \end{array}, \quad \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ H^3C \quad CH^2 \\ \diagdown\diagup \\ CH \\ | \\ HCH \\ | \\ HOCO \end{array}, \quad \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ H^3C\text{-}C\text{-}CH^3 \\ | \\ HCH \\ | \\ HOCO \end{array}; \text{ u. s. f.}$$

Bei den *secundären Säuren* $C^nH^{2n}O^2$ lagert sich die Carboxylgruppe HOCO an ein Kohlenstoffatom an, welches mit *zwei* anderen Kohlenstoffatomen in Verbindung steht. Die Constitution der secundären Säuren drückt sich demnach aus durch die allgemeine Structurformel:

$$\begin{array}{l} C^rH^{2r+1} \\ | \\ HC\text{-}C^sH^{2s+1} \\ | \\ HOCO \end{array} \qquad r + s + 2 = n.$$

Isomerien innerhalb der secundären Säuren sind möglich sowohl bei Isomerie der Atomgruppen C^rH^{2r+1}, C^sH^{2s+1} als auch bei verschiedener Vertheilung der Summe a von Kohlenstoffatomen auf die beiden Gruppen C^rH^{2r+1}, C^sH^{2s+1}; so daß $r + s = a$. In ersterer Hinsicht würden die erste Isomerie bilden:

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ HC\text{-}CH^3 \\ | \\ HOCO \end{array} \text{ und } \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ H^3C\text{-}CH \\ | \\ HC\text{-}CH^3 \\ | \\ HOCO \end{array};$$

in zweiter Hinsicht würden die erste Isomerie bilden:

$$\begin{array}{c} C^2H^5 \\ | \\ HC\text{-}C^2H^5 \\ | \\ HOCO \end{array} \text{ und } \begin{array}{c} C^3H^7 \\ | \\ HC\text{-}CH^3 \\ | \\ HOCO \end{array},$$

da nun ferner zwei isomere C^3H^7 möglich sind, so würde die letztere Formel wiederum zwei isomere Säuren in sich begreifen, so daß im Ganzen drei bestehen können:

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ HC\text{-}CH^2CH^3 \\ | \\ HOCO \end{array}, \quad \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ HC\text{-}CH^3 \\ | \\ HOCO \end{array}, \quad \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ H^3C\text{-}CH \\ | \\ HC\text{-}CH^3 \\ | \\ HOCO \end{array}.$$

Bei den *tertiären Säuren* $C^nH^{2n}O^2$ lagert sich die Carboxylgruppe HOCO an ein Kohlenstoffatom an, welches mit *drei* anderen Kohlenstoffatomen in Verbindung steht. Die Constitution der tertiären Säuren drückt sich demnach aus durch die allgemeine Structurformel:

$$\begin{array}{c} C^rH^{2r+1} \\ | \\ H^{2t+1}C^t\text{-}C\text{-}C^sH^{2s+1} \\ | \\ HOCO \end{array} \qquad r + s + t + 2 = n.$$

Isomerien innerhalb der tertiären Säuren sind möglich sowohl durch Isomerie der Atomgruppen C^rH^{2r+1}, C^sH^{2s+1}, C^tH^{2t+1}, als auch durch verschiedene Vertheilung derselben Summe a von Kohlenstoffatomen auf die drei Gruppen C^rH^{2r+1}, C^sH^{2s+1}, C^tH^{2t+1}, so daß $r + s + t = a$.

Die dargelegte Constitution der besprochenen Körper wird noch bestätigt durch folgende Umsetzungen, welche zugleich noch Wege für das Aufsteigen zu Verbindungen von kohlenstoffreicheren Atomgruppen zeigen:

$$ClC^rH^{2r+1} + MCN\ (\text{erhitzt}) = MCl + \begin{array}{c} C^rH^{2r+1} \\ | \\ CN \end{array}$$

Chlorid des Alkoholradikals. Metallcyanid. Nitril.

$$\begin{array}{c} C^rH^{2r+1} \\ | \\ CN \end{array} + HOH + KOH = NH^3 + \begin{array}{c} C^rH^{2r+1} \\ | \\ KOCO \end{array}$$

Kaliumsalz der Säure C^{r+1}....

Auf diese Weise hat man die normalen Säuren bis Capronsäure [Lieben u. Rossi (*Gazz. chim. ital.* 1871, 319; *J. pr. Chem.* 1871 [2], 3, 462)] mit eingeschlossen dargestellt.

$$\begin{array}{c} CH^2J \\ | \\ CH^2 \\ | \\ HOCO \end{array} + \begin{array}{c} CH^2J \\ | \\ CH^3 \end{array} + Ag^2 = 2AgJ = \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ HOCO \end{array}$$

Jodpropionsäure. Aethyljodid. Valeriansäure.

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ H^5C^2OCO \end{array} + Na = H + \begin{array}{c} CH^2Na \\ | \\ H^5C^2OCO \end{array}$$

Aethyläther der Essigsäure. Natriumäthylessigäther.

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ H^5C^2CO \end{array} + 2Na = 2H + \begin{array}{c} CHNa^2 \\ | \\ H^5C^2OCO \end{array}$$

Dinatriumäthylessigäther.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ H^5C^2OCO \end{matrix} + 3Na = 3H + \begin{matrix} CNa^3 \\ | \\ H^5C^2OCO \end{matrix}$$

Trinatriumäthylessigäther.

$$\begin{matrix} CH^2Na \\ | \\ H^5C^2OCO \end{matrix} + JC^2H^5 = NaJ + \begin{matrix} CH^2(C^2H^5) \\ | \\ H^5C^2OCO \end{matrix}$$

Natriumäthylessigäther. Aethyläther d. Aethylessigsäure *).

$$\begin{matrix} CHNa^2 \\ | \\ H^5C^2OCO \end{matrix} + 2JC^2H^5 = 2NaJ + \begin{matrix} CH^2(C^2H^5)^2 \\ | \\ H^5C^2OCO \end{matrix}$$

Dinatriumäthylessigäther. Aethyläther der Diäthylessigsäure *).

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ KO\text{-}CH^2 \end{matrix} + CO + \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ KO\text{-}CO \end{matrix}$$

Kaliumäthylat. Kaliumpropionat **).

*) Frankland u. Duppa (*J. B.* 1865, 307).
**) E. Hagemann (*Deutsche Ges. Ber.* 1871, 877).

Die Säuren $C^nH^{2n}O^2$ erleiden folgende Spaltungen:

$$\begin{matrix} C^nH^{2n+1} \\ | \\ OCOH \end{matrix} \text{ durch Aetzkalk } = OCO + C^nH^{2n+2}$$

$$\begin{matrix} C^nH^{2n+1} \\ | \\ OCOH \end{matrix} + \begin{matrix} C^nH^{2n+1} \\ | \\ OCOH \end{matrix} \begin{matrix}\text{durch Einwirkung} \\ \text{des elektr. Stroms auf} \\ \text{eine conc. Lösung des} \\ \text{Kaliumsalzes}\end{matrix} = 2OCO + H^2 + (C^nH^{2n+1})^2$$

Die Möglichkeit von Isomerien unter den fetten Säuren beginnt erst mit 4 Atomen Kohlenstoff (vergl. S. 105). So kennt man die zwei theoretisch möglichen Buttersäuren:

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ HOCO \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ H^3C\text{-}CH \\ | \\ HOCO \end{matrix}$$

Normale Buttersäure. Isobuttersäure.

Für diese Constitution sprechen folgende Bildungsweisen:

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CN \end{matrix} + HOH + KOH = NH^3 + \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ KOCO \end{matrix}$$

Primäres Propylcyanid, Butyronitril. Kaliumsalz der Buttersäure *).

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ JCH \\ | \\ CH^3 \end{matrix} + KCN = KJ + \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ NC\text{-}CH \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$$

Isopropyljodid, secundäres Propyljodid. Kaliumcyanid. Isopropylcyanid, secundäres Propylcyanid.

$$\begin{matrix} H^3C \quad CH^3 \\ \diagdown \diagup \\ CH \\ | \\ CN \end{matrix} + HOH + KOH = NH^3 + \begin{matrix} H^3C \quad CH^3 \\ \diagdown \diagup \\ CH \\ | \\ KOCO \end{matrix}$$

Kaliumsalz d. Isobuttersäure **).

*) Morkownikoff (*J. B.* 1865, 318; 1866, 312).
**) Rossi (*Gazz. chim. ital.* 1871, 238; im Ausz. *J. pr. Chem.* 1871, 458).

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ H^3C\text{-}CH \\ | \\ HOCH^2 \end{array} + O^2 = \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ H^3C\text{-}CH \\ | \\ HOCO \end{array}$$

Isobutylalkohol, Gährungsbutylalkohol. Isobuttersäure.

Durch Einwirkung von Natrium und zwei Molekülen Methyljodid auf Aethylessigäther entsteht:

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ H^3C\text{-}CH \\ | \\ H^5C^2\text{-}O\text{-}CO \end{array}$$

Dimethylessigsaures Aethyl = Aethyläther der Isobuttersäure [Frankland u. Duppa (*J. B.* 1865, 308, Note)].

Diesem Vorgang entspricht eine Synthese der normalen Buttersäure. Bei Einwirkung von Natrium und einem Molekül Aethyljodid auf Aethylessigäther entsteht nämlich:

$$\begin{array}{c} C^2H^5 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ H^5C^2OCO \end{array}$$

Aethylessigsaures Aethyl = Aethyläther der normalen Buttersäure (*J. B.* 1865, 307).

Von den vier bekannten *Valeriansäuren* kennt man die Constitution dreier derselben:

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ HOCO \end{array}$$

Normale Valeriansäure, Normalpropylessigsäure. Siedpunct 185°.

Durch Kochen des normalen Butylcyanürs mit alkoholischer Kalilösung [Lieben u. Rossi (*Gazz. chim. ital.* 1871, 239; *J. pr. Chem.* 1871 [2], 3, 358)].

Unerkannt in ihrer Constitution ist die rechts-drehende Valeriansäure aus dem optisch wirksamen Amylalkohol [Pedler (*Ann. Pharm.* 1868, 147, 246)]. Siedpunct 170°. — Möglicherweise ist dieselbe eine molekulare Verbindung von 2 verschieden constituirten Säuren [Erlenmeyer (*Ann. Pharm.* 1871, 160, 299)].

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ H^3C\text{-}CH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ HOCO \end{array}$$

Gewöhnliche Valeriansäure, Pseudopropylessigsäure. Siedpunct 175°.

Aus dem optisch unwirksamen Amylalkohol, aus dem Cyanür des Gährungsbutylalkohols [Erlenmeyer (*J. B.* 1867, 580)], identisch mit Isopropylessigsäure [Frankland u. Duppa (*J. B.* 1867, 396)].

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ H^3C\text{-}C\text{-}CH^3 \\ | \\ HOCO \end{array}$$

Trimethylessigsäure aus dem Trimethylcarbinol [Butlerow (*Deutsche Ges. Ber.* 1870, 422)].

Noch nicht nachgewiesen ist die Valeriansäure, welche als Methyläthylessigsäure zu bezeichnen wäre, von der Formel:

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ H^3C\text{-}CH \\ | \\ OCOH \end{array}$$

Bezüglich der *Capronsäuren* $C^6H^{12}O^2$ hat man hinreichende Anhaltspuncte, um die Structurformel zweier derselben aufzustellen:

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ HOCO \end{array}$$

Normale Capronsäure [Lieben u. Rossi (*Gazz. chim. ital.* 1871, 319 und 322; *J. pr. Chem.* 1871 [2], 3, 462 u. 465)] aus dem Cyanür des normalen Amylalkohols. Siedpunct 205°.

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ H^3C\text{-}C \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ HOCO \end{array}$$

Isocapronsäure [Rossi (*J. B.* 1865, 322)] aus dem Cyanür des optisch unwirksamen Amylalkohols. Siedpunct 195°.

Ueber die Constitution anderer und insbesondere höherer Glieder der Reihe der fetten Säuren hat man bis jetzt keine Kenntniß.

An die seither betrachteten Verbindungen schließen sich hinsichtlich ihrer Constitution solche an, in welchen ein Atom Kohlenstoff durch ein Atom *Silicium* vertreten ist:

$$\begin{array}{c} C^2H^5 \\ | \\ H^5C^2\text{-}Si\text{-}C^2H^5 \\ | \\ C^2H^5 \end{array}$$

Siliciumäthyl, Siliconenylwasserstoff.

$$\begin{array}{c} C^2H^5 \\ | \\ H^5C^2\text{-}Si\text{-}C^2H^5 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ ClCH^2 \end{array}$$

Siliconenylchlorid.

$$\begin{array}{c} C^2H^5 \\ | \\ H^5C^2\text{-}Si\text{-}C^2H^5 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ OH^3C^2\text{-}CH^2 \end{array}$$

Silicononylacetat.

$$\begin{array}{c} C^2H^5 \\ | \\ H^5C^2\text{-}Si\text{-}C^2H^5 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ HOCH^2 \end{array}$$

Silicononylalkohol.

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ HO\text{-}Si\text{=}O \end{array}$$

Silicopropionsäure *).

$$\begin{array}{c} C^2H^5 \\ | \\ SiO \\ | \\ C^2H^5 \end{array}$$

Siliciumdiäthyloxyd, Siliciumdiäthylketon **).

*) Friedel u. Ladenburg (*Deutsche Ges. Ber.* 1870, 15).
**) Ladenburg (*Deutsche Ges. Ber.* 1871, 729).

Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n}. Alkohole $C^nH^{2n+2}O^2$. Säuren $C^nH^{2n}O^3$. Säuren $C^nH^{2n-2}O^4$.

Aepfelsäure, Weinsäure, Citronensäure. — Zuckerarten.

Die Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n}, die *Olene*, lassen sich aus den Paraffinen C^nH^{2n+2} vermittels folgender Umsetzungen erhalten:

$$C^nH^{2n+2} + Cl^2 = HCl + C^nH^{2n+1}Cl$$

$$C^nH^{2n+1}Cl + AgOH \text{ oder } KOH = HOH + AgCl \text{ oder } KCl + C^nH^{2n}$$

Die Haloïdverbindungen der niederen Glieder der einwerthigen Alkoholradikale erleiden die letztvorstehende Umsetzung nur bei Einwirkung von feuchtem Silberoxyd,

die höheren auch durch Kalihydrat und in manchen Fällen reicht bloses Erhitzen zur Abspaltung einer Haloïdverbindung des Wasserstoffs aus, z. B.

$C^5H^{11}Br$ (beim Erhitzen) $= HBr + C^5H^{10}$
Secundäres Bromid des Amylalkohols. Amylen.

Auch aus den Alkoholen $C^nH^{2n+2}O$ entstehen die Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n} durch wasserentziehende Mittel wie Schwefelsäure oder Zinkchlorid:

$$C^nH^{2n+1}OH - HOH = C^nH^{2n}.$$

Von den Kohlenwasserstoffen C^nH^{2n} ist gerade das erste Glied CH^2 unbekannt, welches unter allen Umständen zwei freie Bindungseinheiten bieten müßte. Alle Versuche von Perrot (*J. B.* 1857, 430), Butlerow (*J. B.* 1859, 477), Olewinsky (*Zeitschr. Chem.* 1862, 519), dasselbe in entsprechender Weise wie die übrigen Glieder darzustellen, lieferten Vielfache von CH^2, wie C^2H^4, C^3H^6, für welche das Vorkommen freier Bindungseinheiten durch die Annahme einer doppelten Bindung ausschließbar ist.

Das erste wirklich existirende Glied C^2H^4 würde bei Annahme freier Bindungseinheiten in zwei isomeren Exemplaren möglich erscheinen:

$$\begin{matrix} | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ -CH \\ | \end{matrix} \; .$$

Man kennt aber nur *ein* Aethylen, wie auch nur eines möglich ist bei doppelter Bindung der beiden Kohlenstoffatome

$$\begin{matrix} CH^2 \\ \| \\ CH^2 \end{matrix}.$$

Für diese Constitution des Aethylens sprechen noch andere chemische Thatsachen. Es entsteht das nämliche Aethylen aus zwei isomeren Verbindungen $C^2H^4Cl^2$, von welcher Molekularformel überhaupt nur zwei verschiedene Körper möglich erscheinen:

$$\begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CHCl^2 \end{matrix} ;$$

oder die entsprechenden Bromverbindungen:

$$\begin{matrix} CH^2Br \\ | \\ CH^2Br \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CHBr^2 \end{matrix} .$$

Nun geht aber der als Aethylidenbromid bezeichnete Körper beim Erhitzen in das isomere Aethylenbromid über. Carius (*J. B.* 1864, 483). Da nun symmetrisch construirte Körper in der Hitze eine größere Beständigkeit zu zeigen pflegen, so ist man berechtigt, dem Aethylenbromid und in entsprechender Weise dem Aethylenchlorid die Formeln zuzuschreiben:

$$\begin{cases} CH^2Br \\ CH^2Br \end{cases} \text{und} \begin{cases} CH^2Cl \\ CH^2Cl \end{cases}.$$

Es stünde hiermit die Thatsache im Einklang, daß, während das Aethylenchlorid wie Aethylidenchlorid bei Einwirkung von Natrium dasselbe Aethylen liefern, dabei das Aethylidenchlorid weit schwieriger zersetzt wird, als das Aethylenchlorid. Das Aethylidenchlorid läßt sich unverändert über Natrium destilliren [Regnault (*Ann. Pharm.* 33, 316)] und setzt sich erst beim Erhitzen in verschlossenen Röhren auf 180 bis 200° mit Natrium um [Tollens (*J. B.* 1866, 499)], dagegen liefert das Aethylenchlorid schon beim Erwärmen mit Natrium Aethylen. Die gegebene Constitution der beiden Chloride gewährt für dieses Verhalten eine naheliegende Erklärung von Erlenmeyer [vergl. W. v. Schneider (*Ann. Pharm.* 1871, 157, 192)], insofern gemäß derselben

bei der Umsetzung des Aethylidenchlorids $\overset{CH^3}{\underset{CHCl^2}{|}}$ auch noch der Uebergang eines Wasserstoffatoms von einem Kohlenstoffatom zu dem anderen bewerkstelligt werden muß.

Auch aus dem Verhalten von Abkömmlingen des Aethylens hat man auf eine gleichmäßige Vertheilung der vier Wasserstoffatome auf die beiden Kohlenstoffatome geschlossen. Aethylen und Unterchlorigesäure liefern salzsaures Glykol oder Aethylenchlorhydrin. Diese Umsetzung würde sich bei gleicher Vertheilung der vier Wasserstoffatome auf die beiden Kohlenstoffatome ausdrücken durch die Gleichung:

$$\begin{cases} CH^2 \\ CH^2 \end{cases} + ClOH = \begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ HOCH \end{matrix};$$

dagegen bei ungleicher Vertheilung durch die Gleichung:

$$\begin{cases} CH^3 \\ CH \end{cases} + ClOH = \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ HOCHCl \end{matrix}.$$

Das salzsaure Glykol liefert nun entsprechend der ersten Gleichung bei der Oxydation Chloressigsäure, während die zweite Gleichung etwa Acetylchlorid oder ein von Chloressigsäure verschiedenes Oxydationsproduct erwarten ließe. W. Kriwaxin (*Zeitschr. Chem.* 1871, 264; im Ausz. *Chem. Centr.* 1871, 565).

Man hat demgemäß für die Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n} folgende Constitutionsformeln aufgestellt, indem man der Annahme von zwei freien Verwandtschaftseinheiten eine doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome vorzog, wofür auch die eingangs dieses Kapitels aufgeführten besonderen Gründe als Stütze dienen, sowie die S. 84 angestellten allgemeineren Betrachtungen.

Aethylen $\begin{matrix} CH^2 \\ \| \\ CH^2 \end{matrix}$

Propylen $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH^2 \end{matrix}$

Der Zusammensetzung C^3H^6 würde auch die, eine ebenfalls gesättigte Verbindung darstellende, Structurformel $H^2C\begin{matrix} \diagup CH^2 \\ | \\ \diagdown CH^2 \end{matrix}$ entsprechen. Doch ist bis jetzt eine Verschiedenheit der Propylene verschiedener Darstellung mit Sicherheit nicht nachgewiesen und deshalb die Annahme einer ringförmigen Bindung der drei Kohlenstoffatome nicht geboten. Vergl. W. v. Schneider (*Ann. Pharm.* 1871, 157, 197).

Butylen:

1. $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH^2 \end{matrix}$ aus normalem Butyljodid [A. Saytzeff (*Deutsche Ges. Ber.* 1870, 870); Lieben u. Rossi (*Ann. Pharm.* 1871, 158, 166)]; durch Einwirkung von Zinkäthyl auf gebromtes Aethylen (Siedpunct —5°) [Wurtz (*Deutsche Ges. Ber.* 1869, 104)].

lene

2. $CH^3-CH=CH-CH^3$ aus dem Butylalkohol aus gechlortem Aether, Siedpunct 1·6° [Lieben (*Ann. Pharm.* 1869, 150, 108)]; aus Erythrit, Siedpunct 3° [de Luynes (vergl. *das.* 111)].

3. $H^3C-C(CH^3)=CH^2$ aus dem Trimethylcarbinol, Siedpunct —7 bis —8° [Butlerow (*Ann. Pharm.* 1867, 144, 18)]; durch Elektrolyse der durch Oxydation des gewöhnlichen käuflichen Amylalkohols erhaltenen Valeriansäure [Butlerow (*Deutsche Ges. Ber.* 1870, 96)].

Bei Zulassung einer ringförmigen Bindung von 3 und 4 Kohlenstoffatomen würden noch zwei weitere Butylene als gesättigte Verbindungen möglich erscheinen:

$$CH^3-CH\langle{}^{CH^2}_{CH^2}\rangle \quad \text{und} \quad \begin{matrix} H^2C-CH^2 \\ | \quad\;\; | \\ H^2C-CH^2 \end{matrix}.$$

Doch sind nur die drei obigen Butylene bekannt, und ist somit die Annahme der vorbezeichneten Bindungsart weniger Kohlenstoffatome in Form einer geschlossenen Kette wenigstens vorläufig nicht geboten.

Amylene

$CH^3-CH^2-CH^2-CH=CH^2$ Aethylallyl durch Einwirkung von 1 Molekül Zinkäthyl auf 2 Mol. Allyljodid [Wurtz (*J. B.* 1862, 407)].

$CH^3-CH(CH^3)-CH=CH^2$ (d. i. CH^3, H^3C-CH, CH, CH^2) aus dem Amyljodid des Gährungsamylalkohols [Erlenmeyer (*J. B.* 1867, 580)].

$CH^3-CH=C(CH^3)-CH^3$ oder $CH^3-CH^2-C(CH^3)=CH^2$ aus dem Dimethyläthylcarbinol [Ermolaiew (*Petersb. Akad. Bull.* 1871, 16, 302; im Ausz. *Chem. Centr.* 1871, 451)].

Ueber die Constitution von Amylenen C^5H^{10} anderen Ursprungs ist man zu sicheren Ergebnissen noch nicht gelangt.

Man kennt noch folgende Kohlenwasserstoffe der Formel C^nH^{2n}:

		Siedpunct.
Hexylen	C^6H^{12}	69°
Heptylen	C^7H^{14}	100
Octylen	C^8H^{16}	125
Decatylen oder Diamylen .	$C^{10}H^{20}$	150 bis 153
Ceten	$C^{16}H^{32}$	275
Ceroten	$C^{27}H^{54}$	—
Melen	$C^{30}H^{60}$	—

Es fehlt bis jetzt an näheren Anhaltspuncten zur Beurtheilung der Constitution dieser Verbindungen von höherem Kohlenstoffgehalt. Nur für das Diamylen $C^{10}H^{20}$ hat W. v. Schneider (*Ann. Pharm.* 1871, 157, 206) aus einer näheren Untersuchung desselben geschlossen, daß es einer der beiden nachstehenden Constitutionsformeln entsprechen müsse:

```
       CH³
        |
      HC-CH³               CH³  CH³
        |                   |    |
   H²C-CH          H²C-CH  HC-CH³
     |  |    oder       |    |
    HC-CH            HC----CH
     |                |    |
  H²C-CH            H²C----CH²
      |
     CH²
```

Die Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n} nehmen sehr leicht zwei einwerthige Atome auf und gehen in Verbindungen der Form $C^nR'^{2n+2}$ also von durchgehends einfacher Bindung der Kohlenstoffatome über:

$$C^nH^{2n} + R'R' = C^nH^{2n}R'^2; \text{ z. B.:}$$

```
CH²              CH²Cl
||   +  Cl²  =    |
CH²              CH²Cl
Aethylen. Chlor. Aethylenchlorid.

CH³              CH³
|                 |
CH    +  Br²  =  CHBr
||                |
CH²              CH²Br
Propylen.  Brom.  Propylenbromid.

CH³              CH³
|                 |
CH    +  HJ   =  CHJ
||                |
CH²              CH³
Propylen.  Jodwas-  Secundäres Propyljodid,
           serstoff. Jodid des secundären Propylalkohols.

     CH³                   CH³
      |                     |
  H³C-C    +  HJ  =   H³C-CJ
      ||                    |
     CH²                   CH³
Isobutylen.        Jodid des Trimethylcarbinols,
                     eines tertiären Alkohols.
```

Wie die beiden vorstehenden Umsetzungsgleichungen zeigen, lagert sich das Wasserstoffatom des Jodwasserstoffs an ein Kohlenstoffatom an, welches nur mit *einem* anderen Kohlenstoffatom in Verbindung steht, dagegen heftet sich das Jodatom an das benachbarte Kohlenstoffatom, welches mit zwei oder drei anderen Kohlenstoffatomen verbunden ist. Hierdurch ist ein Weg gegeben z. B. für den Uebergang von primären Haloïdverbindungen, beziehungsweise Alkoholen, zu secundären und tertiären Verbindungen.

```
CH²                 CH²Cl
||    +  ClOH  =    C
CH²                 |H²OH
Aethylen. Unterchlorigesäure. Epichlorhydrin.

    CH³                   CH³
     |                     |
 H³C-CH                H³C-CH
     |   +  HOH  =         |
     CH                  HOCH
     ||                    |
    CH²                   CH³
Isoamylen.          Methylpseudopropylcarbinol,
                  Amylenhydrat, ein secundärer Alkohol.
```

Der Umstand, daß die Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n} nicht ebenso leicht ein zweiwerthiges Atom, etwa ein Sauerstoffatom, unmittelbar aufnehmen,

möchte ebenfalls dafür sprechen, daß die verfügbar werdenden Bindungseinheiten zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen angehören.

Die Atomgruppen C^nH^{2n} fungiren also auch als zweiwerthige Radikale. Wie nun den einwerthigen Radikalen C^nH^{2n+1} die einwerthigen Alkohole $C^nH^{2n+1}OH$ entsprechen, so entsprechen den zweiwerthigen Radikalen C^nH^{2n} die zweiwerthigen Alkohole $C^nH^{2n}{OH \atop OH}$, die sogenannten *Glykole*. Dieselben entstehen aus den Haloïdverbindungen der Radikale C^nH^{2n} in gleicher Weise wie die einwerthigen Alkohole aus den Haloïdverbindungen der Radikale C^nH^{2n+1} (vergl. S. 107):

$$C^nH^{2n}J^2 + 2AgOC^2H^3O = 2AgJ + (C^nH^{2n})''{OC^2H^3O \atop OC^2H^3O},$$

Jodid d. Alkoholradikals. Silberacetat. Essigäther des Alkoholradikals.

$$(C^nH^{2n})''{OC^2H^3O \atop OC^2H^3O} + 2KOH = 2KOC^2H^3O + (C^nH^{2n})''(OH)^2.$$

Kaliumacetat. Glykol.

Näher bekannt sind folgende Glykole $C^nH^{2n+2}O^2$:

		Siedpunct.
Aethylenglykol . . .	$C^2H^6O^2$	197,5°
Propylenglykol . . .	$C^3H^8O^2$	188
Isobutylenglykol . . .	$C^4H^{10}O^2$	183
Amylenglykol	$C^5H^{12}O^2$	177
Hexylenglykol	$C^6H^{14}O^2$	207
Octylenglykol	$C^8H^{18}O^2$	237

Die Abnahme der Siedpuncte der vier ersten Glieder mit steigendem Kohlenstoffgehalt erklärt sich durch die verschiedene Constitution der einzelnen verschiedenen homologen Reihen angehörigen Verbindungen. C. Schorlemmer (*Lehrbuch der Kohlenstoffverbindungen* 1871, 223).

Aethylenglykol.	Propylenglykol.	Isobutylenglykol.
$HOCH^2$ — $HOCH^2$	CH^3 — $HOCH$ — $HOCH^2$	H^3C CH^3 \\/ HOC — $HOCH^2$

Nach diesen Constitutionsformeln ist das Aethylenglykol ein *doppelt primäres Glykol*, die beiden Hydroxyle lagern sich je an Kohlenstoffatome an, welche nur mit *einem* anderen Kohlenstoffatom in Verbindung stehen; das Propylenglykol ist ein *primär-secundäres Glykol*, das eine Hydroxyl lagert sich an ein Kohlenstoffatom an, welches nur mit einem anderen Kohlenstoffatom in Verbindung steht, das andere Hydroxyl lagert sich an ein Kohlenstoffatom an, welches mit zwei anderen in Verbindung steht; das Isobutylenglykol ist ein *primär-tertiäres Glykol*, das eine Hydroxyl lagert sich an ein Kohlenstoffatom an, welches nur mit einem anderen Kohlenstoffatom in Verbindung steht, das andere Hydroxyl lagert sich an ein Kohlenstoffatom an, welches mit drei anderen in Verbindung steht. Vergl. die entsprechende Eintheilung der einwerthigen Alkohole S. 109.

Durch folgende Umsetzungsgleichungen mögen noch die Constitution einiger Abkömmlinge der Glykole und deren Umsetzungen veranschaulicht werden:

$${CH^2Br \atop CH^2Br} + H^5C^2OH + 2KOC^2H^3O = 2KBr + H^5C^2OC^2H^3O + {H^2COH \atop H^2COC^2H^3O}$$

Aethylenbromid. Alkohol. Kaliumacetat. Aethylacetat. Aethylenmonacetat.

$$\begin{array}{c} H^2COH \\ | \\ H^2CONa \end{array} + C^2H^5J = NaJ + \begin{array}{c} H^2COH \\ | \\ H^2COC^2H^5 \end{array}$$

Mononatriumglykol. Aethyljodid. Monäthylglykol.

$$\begin{array}{c} H^2CONa \\ | \\ H^2CONa \end{array} + 2C^2H^5J = 2NaJ + \begin{array}{c} H^2COC^2H^5 \\ | \\ H^2COC^2H^5 \end{array}$$

Dinatriumglykol. Aethyljodid. Diäthylglykol.

$$\begin{array}{c} H^2COH \\ | \\ H^2COH \end{array} + PCl^5 = POCl^3 + 2HCl + \begin{array}{c} H^2CCl \\ | \\ H^2CCl \end{array}$$

Aethylenglykol. Phosphorpentachlorid. Phosphoroxychlorid. Chlorwasserstoff. Aethylenchlorid.

$$\begin{array}{c} H^2COH \\ | \\ H^2COH \end{array} \text{(mit Zinkchlorid erwärmt)} = HOH + \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ COH \end{array}$$

Aethylenglykol. Wasser. Acetaldehyd.

$$\begin{array}{c} H^2COH \\ | \\ H^2COH \end{array} + 3HJ = J^2 + 2HOH + C^2H^5J$$

Aethylenglykol. Aethyljodid.

$$\begin{array}{c} H^2COH \\ | \\ H^2COH \end{array} + HCl = HOH + \begin{array}{c} H^2COH \\ | \\ H^2CCl \end{array}$$

Aethylenglykol. Aethylenchlorhydrin.

$$\begin{array}{c} H^2CCl \\ | \\ H^2COH \end{array} + H^2 = HCl + \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ HOCH^2 \end{array}$$

Aethylenchlorhydrin. Aethylalkohol.

$$\begin{array}{c} H^2CCl \\ | \\ H^2COH \end{array} + KOH = KCl + HOH + \begin{array}{c} H^2C \\ | \\ H^2C \end{array}\!\!>O$$

Aethylenchlorhydrin. Aethylenoxyd.

$$\begin{array}{c} H^2C \\ | \\ H^2C \end{array}\!\!>O + HCl = \begin{array}{c} H^2COH \\ | \\ H^2CCl \end{array}$$

Aethylenoxyd. Aethylenchlorhydrin.

$$\begin{array}{c} H^2C \\ | \\ H^2C \end{array}\!\!>O + HOC^2H^3O = \begin{array}{c} H^2COH \\ | \\ H^2COC^2H^3O \end{array}$$

Aethylenoxyd. Aethylenmonacetat.

$$\begin{array}{c} H^2COH \\ | \\ H^2COH \end{array} + \begin{array}{c} H^2C \\ | \\ H^2C \end{array}\!\!>O = \begin{array}{l} H^2COH \\ | \\ H^2C \\ | \quad >O \\ H^2C \\ | \\ H^2COH \end{array}$$

Aethylenglykol. Diäthylenglykol.

$$\begin{array}{l} H^2COH \\ | \\ H^2C \\ | \quad >O \\ H^2C \\ | \\ H^2COH \end{array} + \begin{array}{c} H^2C \\ | \\ H^2C \end{array}\!\!>O = \begin{array}{l} H^2COH \\ | \\ H^2C \\ | \quad >O \\ H^2C \\ | \\ H^2C \\ | \quad >O \\ H^2C \\ | \\ H^2COH \end{array}$$

Diäthylenglykol. Aethylenoxyd. Triäthylenglykol.

Durch Fortsetzung dieser Umsetzung ist man bis zu Hexäthylenglykol gelangt.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethylenoxyd hat man entsprechend Verbindungen erhalten:

$$\begin{array}{l} H^2C \\ \quad| \\ H^2C \end{array}\!\!>O + NH^3 = \begin{array}{l} H^2CNH^2 \\ \quad| \\ H^2COH \end{array}$$

Aethylenoxyd. Monoxäthylamin.

$$\begin{array}{l} H^2CNH^2 \\ \quad| \\ H^2COH \end{array} + \begin{array}{l} H^2C \\ \quad| \\ H^2C \end{array}\!\!>O = \begin{array}{l} H^2CNH^2 \\ \quad| \\ H^2C \\ \quad| \\ H^2C \\ \quad| \\ H^2COH \end{array}\!\!>O$$

Monoxäthylamin. Aethylenoxyd. Dioxäthylamin.

u. s. f. bis zu Tetraoxäthylamin.

$$\begin{array}{l} H^2C \\ \quad| \\ H^2C \end{array}\!\!>O + N(CH^3)^3 = \begin{array}{l} H^2COH \\ \quad| \\ H^2CN(CH^3)^3OH \end{array}$$

Aethylenoxyd. Trimethylamin. Cholin, Neurin.

$$\begin{array}{l} H^2COH \\ \quad| \\ H^2CN(CH^3)^3OH \end{array} \text{(beim Erhitzen)} = \begin{array}{l} H^2COH \\ \quad| \\ H^2COH \end{array} + N(CH^3)^3$$

Cholin. Aethylenglykol. Trimethylamin.

$$\begin{array}{l} H^2COH \\ \quad| \\ H^2COH \end{array} + H^2SO^4 = HOH + \begin{array}{l} H^2C(SO^4H)' \\ \quad| \\ H^2COH \end{array}$$

Aethylenglykol. Schwefelsäure. Aethylenschwefelsäure.

$$\begin{array}{l} H^2COH \\ \quad| \\ H^2CCl \end{array} + K^2SO^3 = KCl + \begin{array}{l} H^2COH \\ \quad| \\ H^2C(SO^3K)' \end{array}$$

Aethylen-chlorhydrin. Kaliumsulfit. Isäthionsaures oder sulfäthylensaures Kalium.

$$\begin{array}{l} H^2COH \\ \quad| \\ H^2C(SO^3NH^4) \end{array} \text{(beim Erhitzen)} = HOH + \begin{array}{l} H^2CNH^2 \\ \quad| \\ H^2CSO^3H \end{array}$$

Amidosulfäthylsäure, Taurin.

$$\begin{array}{l} H^2CBr \\ \quad| \\ H^2CBr \end{array} + 2KSH = 2KBr + \begin{array}{l} H^2CSH \\ \quad| \\ H^2CSH \end{array}$$

Aethylen-bromid. Kalium-hydrosulfid. Aethylendihydrosulfid, Aethylenmercaptan.

$$\begin{array}{l} H^2COH \\ \quad| \\ H^2CCl \end{array} + KSH = KCl + \begin{array}{l} H^2COH \\ \quad| \\ H^2CSH \end{array}$$

Aethylenchlor-hydrin. Kalium-hydrosulfid. Kalium-chlorid. Aethylen-hydrosulfid.

$$\begin{array}{l} H^2CBr \\ \quad| \\ H^2CBr \end{array} + KSK = 2KBr + \begin{array}{l} H^2C \\ \quad| \\ H^2C \end{array}\!\!>S$$

Aethylenbromid. Kaliumsulfid. Aethylensulfid.

$$\begin{array}{l} H^2CBr \\ \quad| \\ H^2CBr \end{array} + 2KSCN = 2KBr + \begin{array}{l} H^2CSCN \\ \quad| \\ H^2CSCN \end{array}$$

Aethylen-bromid. Kalium-sulfocyanat. Kalium-bromid. Aethylen-sulfocyanat.

$$H^4C^2Br^2 + 2NH^3 = 2HBr + H^4C^2(NH^2)^2$$

Aethylenbromid. Aethylendiamin.

$$2H^4C^2Br^2 + 4NH^3 = 2HBr + 2NH^4Br + (H^4C^2)^2(NH)^2$$

Aethylenbromid. Diäthylendiamin.

$$3H^4C^2Br^2 + 6NH^3 = 2HBr + 4NH^4Br + (H^4C^2)^3N^2$$
Aethylenbromid. Triäthylendiamin.

$$H^4C^2Br^2 + N(CH^3)^3 = H^4C^2Br(CH^3)^3NBr$$
Aethylenbromid. Triäthylamin. Monobromäthyltrimethylammoniumbromid.

$$H^4C^2Br(CH^3)^3NBr + H^2 = HBr + C^2H^5(CH^3)^3NBr$$
Monobromäthyltrimethylammoniumbromid. Aethyltrimethylammoniumbromid.

$$H^4C^2Br(CH^3)^3NBr + AgOAg + HOH = 2AgBr + H^4C^2OH(CH^3)^3NOH$$
Monobromäthyltrimethylammoniumbromid. Cholin.

Gegen Triäthylphosphin und Triäthylarsin verhält sich Aethylenbromid entsprechend wie gegen Trimethylamin.

$$H^4C^2Br^2 + 2S\begin{cases}(AR)' \\ Na\end{cases} = 2NaBr + H^4C^2\begin{cases}S(AR)' \\ S(AR)'\end{cases}$$
Natriummerkaptid. Schwefeläther d. Aethylens
[Ewerlöf (*Deutsche Ges. Ber.* 1871, 716)].

$$\begin{matrix} H^2CO(C^2H^3O) \\ | \\ H^2CO(C^2H^3O)\end{matrix} \text{ ist isomer mit } OH^3C^2O\text{-}\overset{\overset{CH^3}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}\text{-}O(C^2H^3O)$$
Aethylendiacetat. Aethylidendiacetat.

$$\begin{matrix} CCl^3 \\ | \\ C\text{=}O \\ | \\ H\end{matrix} + OH^3C^2OC^2H^3O = OH^3C^2O\text{-}\overset{\overset{CCl^3}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}\text{-}OC^2H^3O$$
Chloral. Essigsäureanhydrid. Diacetyltrichloräthylidenglykol
[V. Meyer u. L. Dulk (*Deutsche Ges. Ber.* 1871, 966)].

$$HO\text{-}\overset{\overset{CCl^3}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}\text{-}OC^2H^5 + ClC^2H^3O = HCl + OH^3C^2O\text{-}\overset{\overset{CCl^3}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}\text{-}OC^2H^5$$
Chloralalkoholat. Acetylchlorid. Acetylchloralalkoholat
[*ebendaselbst* 964].

$$\begin{matrix} CCl^3 \\ | \\ HC\text{-}OH \\ | \\ CN\end{matrix} \text{ liefert*) } \begin{matrix} CCl^3 \\ | \\ HC\text{-}OH \\ | \\ OCOH\end{matrix}$$
Chloralcyanhydrat. Trichlormilchsäure.

*) Bischoff u. Pinner (*Deutsche Ges. Ber.* 1872, 113).

Durch *gemäßigte Oxydation* tauschen die *Glykole* ein Atom Sauerstoff gegen zwei Atome Wasserstoff ein und gehen über in Säuren $C^nH^{2n}O^3$.

$$\begin{matrix} H^2COH \\ | \\ H^2COH\end{matrix} + O^2 = HOH + \begin{matrix} H^2COH \\ | \\ OCOH\end{matrix}$$
Aethylenglykol. Glykolsäure.

$$\begin{matrix} H^3C \\ | \\ H^2COH \\ | \\ H^2COH\end{matrix} + O^2 = HOH + \begin{matrix} H^3C \\ | \\ HCOH \\ | \\ OCOH\end{matrix}$$
Propylenglykol. Milchsäure.

Die *Säuren der Milchsäurereihe* $C^nH^{2n}O^3$ erhält man auch aus den fetten Säuren, indem man ein Wasserstoffatom derselben durch Hydroxyl

ersetzt durch Vermittelung der Monobrom-, Monochlor- oder Monojodsubstitutionsproducte.

$$\begin{matrix} H^2CCl \\ | \\ OCOH \end{matrix} + KOH = KCl + \begin{matrix} H^2COH \\ | \\ OCOH \end{matrix}$$

Monochloressigsäure. Glykolsäure.

$$\begin{matrix} H^3C \\ | \\ HCCl \\ | \\ OCOH \end{matrix} + KOH = KCl + \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ HCOH \\ | \\ OCOH \end{matrix}$$

α-Chlorpropionsäure. Milchsäure.

Auch beim Erwärmen der Aldehyde der fetten Säuren mit Blausäure und Salzsäure bilden sich Glieder der Milchsäurereihe:

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ COH \end{matrix} + CNH + HCl + 2HOH = NH^4Cl + \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ HCOH \\ | \\ OCOH \end{matrix}$$

Acetaldehyd. Milchsäure.

Man kennt folgende Glieder der Milchsäurereihe $C^nH^{2n}O^3$:

	Formel		Schmelzpunct.
Kohlensäure	CH^2O^3	nur in ihren Salzen bekannt.	
Glykolsäure	$C^2H^4O^3$		
Milchsäure, Paramilchsäure oder Fleischmilchsäure	$C^3H^6O^3$		
α-Butyllactinsäure, β-Butyllactinsäure oder α-Isobutyllactinsäure	$C^4H^8O^6$		
Leucinsäure	$C^5H^{10}O^3$		73°
Diäthyloxalsäure	$C^5H^{10}O^3$		74°·5

Was die *Isomerien der Säuren* $C^nH^{2n}O^3$ anlangt, so erscheint nur eine Glykolsäure möglich: $\begin{matrix} H^2COH \\ | \\ OCOH \end{matrix}$.

Dagegen sind zwei Milchsäuren möglich:

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ HCOH \\ | \\ OCOH \end{matrix} \text{ und } \begin{matrix} H^2COH \\ | \\ HCH \\ | \\ OCOH \end{matrix}$$

Milchsäure. Paramilchsäure.

Die erstere bildet sich durch die schon aufgeführten Umsetzungen. Die Paramilchsäure kann in folgender Weise erhalten werden:

$$\begin{matrix} H^2CCl \\ | \\ H^2COH \end{matrix} + KCN = KCl + \begin{matrix} CN \\ | \\ H^2C \\ | \\ H^2COH \end{matrix}$$

Epichlorhydrin.

$$\begin{matrix} CN \\ | \\ H^2C \\ | \\ H^2COH \end{matrix} + KOH + HOH = NH^3 + \begin{matrix} OCOH \\ | \\ HCH \\ | \\ H^2COH \end{matrix}$$

Paramilchsäure.

Bezüglich des Bestehens einer dritten Milchsäure darf man wohl die Ergebnisse

weiterer in Aussicht gestellter Untersuchungen abwarten [Wislicenus (*Deutsche Ges. Ber.* 1869, 550, 619; 1870, 811)], zumal für die dreifache Verschiedenheit der Lactate unterdeß ebenfalls eine dritte isomere Milchsäure von gleicher Molekularformel ausschließende Erklärung von Heintz (*Ann. Pharm.* 1871, 157, 322) gegeben worden ist.

Von der Molekularformel des nächst höheren Gliedes $C^4H^8O^3$ erscheinen fünf isomere Butyllactinsäuren oder Oxybuttersäuren möglich, wovon 3 der normalen Buttersäure und 2 der Isobuttersäure entsprechen.

Dieser Darstellung liegt zu Grunde eine Abhandlung über die β Oxybuttersäure von Wislicenus (*Chem. Centr.* 1869, 389).

$$\begin{array}{cccc}
CH^3 & CH^3 & CH^3 & H^2COH \\
| & | & | & | \\
CH^2 & CH^2 & HCOH & CH^2 \\
| & | & | & | \\
CH^2 & HCOH & CH^2 & CH^2 \\
| & | & | & | \\
OCOH & OCOH & OCOH & OCOH \\
\text{Buttersäure.} & \alpha. & \beta. & \gamma.
\end{array}$$

Butyllactin- oder Oxybuttersäure.

$$\begin{array}{ccc}
CH^3 & CH^3 & H^2COH \\
| & | & | \\
H^3C\text{-}CH & H^3C\text{-}COH & H^3C\text{-}CH \\
| & | & | \\
OCOH & OCOH & OCOH \\
\text{Isobuttersäure.} & \alpha. & \beta.
\end{array}$$

Isobutyllactin- oder Oxyisobuttersäure.

Die Formel der α-Butyllactinsäure darf man der aus Monobrombuttersäure von Friedel u. Machuca (*J. B.* 1861, 454) und von Naumann (*ebend.* 456) erhaltenen Butyllactinsäure zuschreiben.

Das Chlor und das Brom ersetzen nämlich in schon negative Elemente enthaltenden Verbindungen gewöhnlich den Wasserstoff wenigstens anfangs in der Nachbarschaft dieser negativen Elemente. So werden die Aldehyde in Säurechloride, Aethylchlorid H^3CCH^2Cl in Aethylidenchlorid H^3CCHCl^2, Propionsäure in α-Chlor- und α-Brompropionsäure $\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ HCCl \\ | \\ OCOH \end{array}$ und $\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ HCBr \\ | \\ OCOH \end{array}$ verwandelt, und die Buttersäure könnte dann α Brombuttersäure $\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ HCBr \\ | \\ OCOH \end{array}$ und α-Butyllactinsäure $\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ HCOH \\ | \\ OCOH \end{array}$ geben.

Die β-Butyllactinsäure ist von Wislicenus (*J. B.* 1869, 535) durch folgende Umsetzung erhalten worden:

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^2 \\ | \\ OCOC^2H^5 \\ \text{Acetylo-} \\ \text{essigsäureäther.} \end{array} + 2HOH + Na^2 = \begin{array}{c} NaOH \\ \text{Natrium-} \\ \text{hydroxyd.} \end{array} + \begin{array}{c} H^5C^2OH \\ \text{Aethyl-} \\ \text{alkohol.} \end{array} + \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ HCOH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ OCONa \\ \text{Natriumsalz der} \\ \beta\text{-Butyllactinsäure.} \end{array}$$

Die Structurformel der α-Isobutyllactinsäure schreibt man zu:

1. Der aus der Monobromisobuttersäure erhaltenen Oxyisobuttersäure von Morkownikoff (*J. B.* 1866, 312 u. 314).
2. Der nach folgender Gleichung dargestellten Acetonsäure:

$$\begin{array}{c}CH^3\\|\\CO\\|\\CH^3\end{array} + HCN + HCl + HOH = NH^3,HCl + \begin{array}{c}CH^3\\|\\H^3C\text{-}COH\\|\\OCOH\end{array}$$

Aceton. Blausäure. Acetonsäure*), α-Isobutyllactinsäure**).

*) Städeler (*J. B.* 1853, 400).
**) Morkownikoff (*Chem. Centr.* 1869, 360).

3. Der Dimethoxalsäure von Frankland u. Duppa (*J. B.* 1864, 373). — Bezüglich der Identität der Dimethoxalsäure mit α-Isobutyllactinsäure vergl. Morkownikoff (*J. B.* 1866, 314).

4. Vielleicht der Butyllactinsäure, welche durch Oxydation des Amylenglykols von Wurtz (*J. B.* 1858, 255) erhalten wurde, das seinerseits aus dem Amylen des Amylalkohols gewonnen worden war.

Von den fünf möglichen verschiedenen Butyllactinsäuren $C^4H^8O^3$ wären demnach drei bekannt und blieben die γ-Butyllactinsäure und die β-Isobutyllactinsäure noch nachzuweisen.

Von der Formel $C^6H^{12}O^3$ kennt man:

$$\begin{array}{c}C^4H^9\\|\\HCOH\\|\\OCOH\end{array} \text{ und } \begin{array}{c}C^2H^5\\|\\H^5C^2\text{-}COH\\|\\OCOH\end{array}$$

Leucinsäure. Diäthoxalsäure*).

*) Frankland u. Duppa (*J. B.* 1863, 376).

Wie in ihrer Constitution so auch in ihrem chemischen Verhalten lehnen sich die Glieder der Milchsäurereihe $C^nH^{2n}O^3$ sowohl an die Alkohole $C^nH^{2n+2}O$ als auch an die Säuren $C^nH^{2n}O^2$ an.

$(HO)(C^nH^{2n+1})$ Alkohol. $(HO)(C^rH^{2r})(OCOH)$ Milchsäure. $(C^rH^{2r+1})(OCOH)$ Fettsäure. $r=n-1$

Diesen die allgemeinen Constitutionsverhältnisse umfassenden Formeln entsprechen folgende an einzelnen Beispielen veranschaulichte Umsetzungen:

$$\begin{array}{c}CH^3\\|\\HCOH\\|\\OCOH\end{array} + HJ = HOH + \begin{array}{c}CH^3\\|\\HCJ\\|\\OCOH\end{array}$$

Milchsäure. α-Jodpropionsäure.

$$\begin{array}{c}CH^3\\|\\HCJ\\|\\OCOH\end{array} + HJ = J^2 + \begin{array}{c}CH^3\\|\\HCH\\|\\OCOH\end{array}$$

α-Jodpropionsäure. Propionsäure.

$$\begin{array}{c}CH^3\\|\\HCOH\\|\\OCOM\end{array} + 2PCl^5 = MCl + HCl + 2POCl^3 + \begin{array}{c}CH^3\\|\\HCCl\\|\\OCOCl\end{array}$$

Lactat. Lactylchlorid.

$$\begin{array}{c}CH^3\\|\\HCCl\\|\\OCCl\end{array} + HOH = HCl + \begin{array}{c}CH^3\\|\\HCCl\\|\\OCOH\end{array}$$

Lactylchlorid. α-Chlorpropionsäure.

$$\begin{array}{lcccccl} CH^3 & & & & & & CH^3 \\ HCOH & + & HOC^2H^5 & = & HOH & + & HCOH \\ OCOH & & & & & & OCOC^2H^5 \end{array}$$

Milchsäure. Aethyllactat.

$$\begin{array}{lcccccl} CH^3 & & & & & & CH^3 \\ HCOH & + & Na & = & H & + & HCONa \\ OCOC^2H^5 & & & & & & OCOC^2H^5 \end{array}$$

$$\begin{array}{lcccccl} CH^3 & & & & & & CH^3 \\ HCONa & + & JC^2H^5 & = & NaJ & + & HCOC^2H^5 \\ OCOC^2H^5 & & & & & & OCOC^2H^5 \end{array}$$

Aethyljodid. Diäthyllactat.

$$\begin{array}{lcccccl} CH^3 & & & & & & CH^3 \\ HCOC^2H^5 & + & KOH & = & HOC^2H^5 & + & HCOC^2H^5 \\ OCOC^2H^5 & & & & & & OCOK \end{array}$$

Diäthyllactat. Aethylmilchsaures Kalium.

$$\begin{array}{lcccccl} CH^3 & & & & & & CH^3 \\ HCOH & + & ClC^2H^3O & = & HCl & + & HCOC^2H^3O \\ OCOC^2H^5 & & & & & & OCOC^2H^5 \end{array}$$

Aethyllactat. Acetylmilchsäureäthyläther.

$$\begin{array}{lcccccl} CH^3 & & & & & & CH^3 \\ HCOC^2H^3O & + & HOH & = & HOC^2H^5 & + & HCOC^2H^3O \\ OCOC^2H^5 & & & & & & OCOH \end{array}$$

Acetylmilchsäureäthyläther. Acetylmilchsäure.

$$\begin{array}{lclcccl} CH^3 & & CH^3 & & & & CH^3 \\ HCOH & + & HCBr & = & KBr & + & HCOH\ CH^3 \\ OCOK & & OCOH & & & & OCO-CH \\ & & & & & & \qquad OCOH \end{array}$$

Kaliumacetat. α-Brompropionsäure. Sogenanntes Milchsäureanhydrid.

$$2\left\{\begin{array}{l} CH^3 \\ HCOH \\ OCOH \end{array}\right. - HOH = \begin{array}{l} CH^3 \\ OCOH\ CH^3 \\ OCO-CH \\ \qquad OCOH \end{array}$$

Sogenanntes Milchsäureanhydrid *).

*) Dasselbe bildet sich außer beim Erhitzen von Milchsäure auf 130° nach Wislicenus (*Deutsche Ges. Ber.* 1870, 980) auch bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum über Schwefelsäure.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ HCOH \\ OCOH \end{array} - HOH = \begin{array}{l} CH^3 \\ HC \\ OC \end{array}\!\!>O$$

Eigentliches Milchsäureanhydrid (bildet sich beim Erhitzen der Milchsäure auf 130°).

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ HC \\ OC \end{array}\!\!>O \text{ (bei raschem Erhitzen)} = CO + \begin{array}{l} CH^3 \\ OCH \end{array}$$

Eigentliches Milchsäureanhydrid. Kohlenoxyd. Aldehyd.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ HC \\ | \\ OC \end{matrix}\!\!>\!O + NH^3 = \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ HCOH \\ | \\ OCNH^2 \end{matrix}$$

Milchsäureanhydrid. Lactamid.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ HCCl \\ | \\ OCOC^2H^5 \end{matrix} + HOH + 2NH^3 = NH^4Cl + HOC^2H^5 + \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ HCNH^2 \\ | \\ OCOH \end{matrix}$$

Aethyläther der α-Chlorpropionsäure. Alanin, Amidopropionsäure *).

*) Kolbe (*J. B.* 1860, 276).

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ HCNH^2 \\ | \\ OH \end{matrix} + CNH + HOH = NH^3 + \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ HCNH^2 \\ | \\ OCOH \end{matrix}$$

Aldehydammoniak. Amidopropionsäure.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ HCNH^2 \\ | \\ OCOH \end{matrix} + ONOH = N^2 + HOH + \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ HCOH \\ | \\ OCOH \end{matrix}$$

Amidopropionsäure. Salpetrigesäure. Milchsäure.

$$\begin{matrix} C^4H^9 \\ | \\ HCNH^2 \\ | \\ OCOH \end{matrix} + ONOH = N^2 + HOH + \begin{matrix} C^4H^9 \\ | \\ HCOH \\ | \\ OCOH \end{matrix}$$

Leucin. Salpetrigesäure. Leucinsäure.

Durch *stärkere Oxydation der Glykole* $C^nH^{2n+2}O^2$ oder durch weitere Oxydation der Säuren $C^nH^{2n}O^3$ entstehen die Säuren der Reihe $C^nH^{2n-2}O^4$:

$$\begin{matrix} H^2COH \\ | \\ H^2COH \end{matrix} + 2O^2 = 2HOH + \begin{matrix} OCOH \\ | \\ OCOH \end{matrix}$$

Aethylenglykol. Oxalsäure.

$$\begin{matrix} H^2COH \\ | \\ HCH \\ | \\ OCOH \end{matrix} + O^2 = HOH + \begin{matrix} OCOH \\ | \\ HCH \\ | \\ OCOH \end{matrix}$$

Paramilchsäure, Fleischmilchsäure. Malonsäure.

Die Glieder der *Oxalsäurereihe* $C^nH^{2n-2}O^4$ stehen also in derselben Beziehung zu den Glykolen $C^nH^{2n+2}O^2$ wie die Glieder der Reihe der fetten Säuren $C^nH^{2n}O^2$ zu den einwerthigen Alkoholen $C^nH^{2n+2}O$:

$HO(C^nH^{2n+1})$ — Alkohol. $(OCOH)\,(C^rH^{2r+1})$ — fette Säure. $[r=n-1]$

$HO(C^nH^{2n})OH$ — Glykol. $(OCOH)(C^sH^{2s})(OCOH)$ — Glied der Oxalsäurereihe. $[s=n-2]$

Dieser allgemeinen Constitution der Säuren $C^nH^{2n-2}O^4$ entsprechen auch folgende Bildungsweisen:

$$\begin{matrix} CN \\ | \\ HCH \\ | \\ HCH \\ | \\ CN \end{matrix} + 2HOH = 2NH^3 + \begin{matrix} OCOH \\ | \\ HCH \\ | \\ HCH \\ | \\ OCOH \end{matrix}$$

Aethylencyanid, Bernsteinsäurenitril. Bernsteinsäure.

$$\begin{array}{c}CN\\ |\\ HCH\\ |\\ HCH\\ |\\ OCOH\end{array} + 2HOH = NH^3 + \begin{array}{c}OCOH\\ |\\ HCH\\ |\\ HCH\\ |\\ OCOH\end{array}$$

β-Cyanpropionsäure. Bernsteinsäure.

$$\begin{array}{c}CH^3\\ |\\ HCCN\\ |\\ OCOH\end{array} + 2HOH = NH^3 + \begin{array}{c}CH^3\\ |\\ HC\text{-}COOH\\ |\\ OCOH\end{array}$$

α-Cyanpropionsäure. Isobernsteinsäure.

$$\begin{array}{c}CN\\ |\\ HCH\\ |\\ OCOH\end{array} + 2HOH = NH^3 + \begin{array}{c}OCOH\\ |\\ HCH\\ |\\ OCOH\end{array}$$

Cyanessigsäure. Malonsäure.

$$\begin{array}{c}OCOH\\ |\\ HCH\\ |\\ H^2CJ\\ \\ H^2CJ\\ |\\ HCH\\ |\\ OCOH\end{array} + Ag^2 = 2AgJ + \begin{array}{c}OCOH\\ |\\ HCH\\ |\\ HCH\\ |\\ HCH\\ |\\ HCH\\ |\\ OCOH\end{array}$$

β-Jodpropionsäure. Adipinsäure.

$$\begin{array}{c}OCOH\\ |\\ HCBr\\ |\\ H^3C\\ \\ CH^3\\ |\\ HCBr\\ |\\ OCOH\end{array} + Ag^2 = 2AgBr + \begin{array}{cc}OCOH & CH^3\\ | & |\\ HC & \!\!\!\text{——}CH\\ | & |\\ H^3C & OCOH\end{array}$$

α-Brompropionsäure. Dimethylsuccinsäure.

Die Säuren $C^nH^{2n-2}O^4$ erleiden folgende Spaltungen:

$$\begin{array}{l}OCOH\\ \;|\\ C^nH^{2n}\\ \;|\\ OCOH\end{array} \text{ durch den elektrischen Strom } = 2CO + H^2 + C^nH^{2n}.$$

$$\begin{array}{l}OCOH\\ \;|\\ C^nH^{2n}\\ \;|\\ OCOH\end{array} \text{ durch Aetzbaryt } = 2CO + C^nH^{2n+2}.$$

Folgende Zusammenstellung der einfachsten bekannten Glieder der seither betrachteten Körperklassen möge einen Ueberblick geben über die Zusammensetzung und die genetischen Beziehungen der Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n}, der Glykole $C^nH^{2n+2}O^2$, der Glieder der Milchsäurereihe $C^nH^{2n}O^3$ und der Oxalsäurereihe $C^nH^{2n-2}O^4$:

$$\begin{array}{c}H^2C\\ |\\ H^2C\end{array} \qquad \begin{array}{c}H^2COH\\ |\\ H^2COH\end{array} \qquad \begin{array}{c}H^2COH\\ |\\ OCOH\end{array} \qquad \begin{array}{c}OCOH\\ |\\ OCOH\end{array}$$

Aethylen. Aethylenglykol. Glykolsäure. Oxalsäure.

Man kennt folgende Säuren $C^nH^{2n-2}O^4$:

Oxalsäure	$C^2H^2O^4$
Malonsäure	$C^3H^4O^4$
Bernsteinsäure . . . . | Isobernsteinsäure	$C^4H^6O^4$
Lipinsäure	$C^5H^8O^4$
Adipinsäure	$C^6H^{10}O^4$
Pimelinsäure	$C^7H^{12}O^4$
Suberinsäure	$C^8H^{14}O^4$
Azelaïnsäure	$C^9H^{16}O^4$
Sebacinsäure	$C^{10}H^{18}O^4$
Brassylsäure	$C^{11}H^{20}O^4$
Rocellsäure	$C^{17}H^{32}O^4$

In naher Beziehung zur Bernsteinsäure stehen die *Aepfelsäure* $C^4H^6O^5$ und die *Weinsäure* $C^4H^6O^6$:

$$\begin{array}{c} OCOH \\ | \\ HCH \\ | \\ HCBr \\ | \\ OCOH \end{array} + AgOH = AgBr + \begin{array}{c} OCOH \\ | \\ HCH \\ | \\ HCOH \\ | \\ OCOH \end{array}$$

Monobrom-bernsteinsäure. Aepfelsäure.

$$\begin{array}{c} OCOH \\ | \\ H^2C^2Br^2 \\ | \\ OCOH \end{array} + 2AgOH = 2AgBr + \begin{array}{c} OCOH \\ | \\ H^2C^2(OH)^2 \\ | \\ OCOH \end{array}$$

Dibrombernsteinsäure. Weinsäure.

$$\begin{array}{c} OCOH \\ | \\ HCH \\ | \\ HCOH \\ | \\ OCOH \end{array} + 2HJ = HOH + J^2 + \begin{array}{c} OCOH \\ | \\ HCH \\ | \\ HCH \\ | \\ OCOH \end{array}$$

Aepfelsäure. Bernsteinsäure.

$$\begin{array}{c} OCOH \\ | \\ H^2C^2(OH)^2 \\ | \\ OCOH \end{array} + 4HJ = 2HOH + 2J^2 + \begin{array}{c} OCOH \\ | \\ HCH \\ | \\ HCH \\ | \\ OCOH \end{array}$$

Weinsäure. Bernsteinsäure.

$$\begin{array}{c} OCOH \\ | \\ HCH \\ | \\ HCOH \\ | \\ OCOH \end{array} + O^2 = HOH + OCO + \begin{array}{c} OCOH \\ | \\ HCH \\ | \\ OCOH \end{array}$$

Aepfelsäure. Malonsäure.

$$\begin{array}{c} COH \\ | \\ COH \end{array} + 4HOH + 2HCN + 2HCl = 2NH^4Cl + \begin{array}{c} OCOH \\ | \\ HCOH \\ | \\ HCOH \\ | \\ OCOH \end{array}$$

Glyoxal. Weinsäure.

$$C^6H^6O^6 \text{ (beim Erhitzen)} = OCO + HOH + \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ OCOH \end{array}$$

Weinsäure. Brenztraubensäure.

$$\begin{array}{c} CHBr^2 \\ | \\ CO \\ | \\ OCOH \end{array} + 3HBr = 2HOH + \begin{array}{c} CHBr^2 \\ | \\ CO \\ | \\ CBr^3 \end{array}$$

Dibrombrenztraubensäure. Pentabromaceton.

$$\begin{array}{c} CHBr^2 \\ | \\ CO \\ | \\ OCOH \end{array} + NH^3 = 2HBr + \begin{array}{c} HNCH \\ | \\ CO \\ | \\ OCOH \end{array}$$

Dibrombrenztraubensäure. Imidobrenztraubensäure.

$$\begin{array}{c} CHBr^2 \\ | \\ CO \\ | \\ OCOH \end{array} + 2Ag^2O = 2AgBr + Ag^2 + \begin{array}{c} OCOH \\ | \\ CO \\ | \\ OCOH \end{array}$$

Dibrombrenztraubensäure. Mesoxalsäure.

Solche Säuren, in welchen wie in den Ketonen der Zusammenhalt einwerthiger kohlenstoffhaltiger Atomgruppen durch Carbonyl $\overset{|}{\underset{|}{CO}}$ vermittelt ist, bezeichnet man als *Ketonsäuren:*

$$\begin{array}{c} C^nH^{2n+1} \\ | \\ CO \\ | \\ C^nH^{2n+1} \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ OCOH \end{array} \qquad \begin{array}{c} H^2COH \\ | \\ CO \\ | \\ OCOH \end{array} \qquad \begin{array}{c} OCOH \\ | \\ CO \\ | \\ OCOH \end{array}$$

Keton. Brenztraubensäure. Carbacetoxylsäure. Mesoxalsäure.

(Brenztraubensäure, Carbacetoxylsäure, Mesoxalsäure:) Ketonsäuren.

Beim Erhitzen der Aepfelsäure entstehen unter Austritt von Wasser zwei isomere Säuren *Fumarsäure* und *Maleïnsäure*:

$$C^4H^6O^5 = HOH + C^4H^4O^4$$

Fumarsäure.
Maleïnsäure.

Da beide durch Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff in Bernsteinsäure übergehen, so muß man annehmen, daß sich die Gruppirung der Kohlenstoffatome bei ihrer Bildung aus Aepfelsäure nicht geändert hat und es bleiben deshalb nur die beiden Constitutionsformeln für Maleïnsäure und Fumarsäure:

$$\begin{array}{c} OCOH \\ | \\ HC \\ \| \\ HC \\ | \\ OCOH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} OCOH \\ | \\ HCH \\ | \\ \text{-}C\text{-} \\ | \\ OCOH \end{array}$$

Durch Aufnahme von zwei Bromatomen statt zweier Wasserstoffatome bilden sich aus Maleïnsäure und Fumarsäure zwei verschiedene Dibrombernsteinsäuren, die Dibrombernsteinsäure und die Isodibrombernsteinsäure:

$$\begin{array}{c} OCOH \\ | \\ HCBr \\ | \\ HCBr \\ | \\ OCOH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} OCOH \\ | \\ HCH \\ | \\ BrCBr \\ | \\ OCOH \end{array}$$

Aehnliche Beziehungen in ihrer Constitution zeigen die isomeren Säuren $\overset{OCOH}{\underset{OCOH}{C^3H^4}}$, *Itaconsäure*, *Citraconsäure* und *Mesaconsäure*, welche durch Erhitzen der Citronensäure beziehungsweise der Aconitsäure entstehen und durch Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff alle drei Pyroweinsäure $C^5H^8O^4$ liefern, dagegen durch Aufnahme von zwei Bromatomen drei verschiedene Dibrompyroweinsäuren erzeugen. Nach CARSTANJEN (*J. pr. Chem.* 1872 [2], 4, 423) ist mit Sicherheit noch eine vierte Säure $(H^4C^3)(OCOH)^2$, die Paraconsäure, bekannt und eine fünfte glaubt Derselbe in Gemeinschaft mit G. AARLAND bei der Elektrolyse der Itaconsäure beobachtet zu haben.

Die Structurformel der Pyroweinsäure ergiebt sich durch ihre Entstehung aus Propylencyanid oder aus β-Cyanbuttersäure beim Kochen mit Alkalien:

Propylencyanid.	β-Cyanbuttersäure.	Pyroweinsäure.
CN	CN	OCOH
H^3C-CH	H^3C-CH	H^3C-CH
CH^2	CH^2	CH^2
CN	OCOH	OCOH

Für die Constitution der *Citronensäure* hat man folgende Anhaltspuncte. Das durch Einwirkung von Kaliumcyanid auf Tribromhydrin $C^3H^5Br^3$ erhaltene Nitril $C^3H^5(CN)^3$ liefert beim Kochen mit Kalilauge Tricarballylsäure, welche letztere auch durch Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen aus der Aconitsäure sich bildet, die ihrerseits wieder durch Austritt von H^2O aus der Citronensäure beim Erhitzen auf 175° entsteht, oder auch beim Kochen von Citronensäure mit Bromwasserstoffsäure nach MERCADANTE (*Deutsche Ges. Ber.* 1871, 756) oder Salzsäure nach DESSAIGNE (früher).

Auch hat E. DUBOIS (*Inst.* 1872, 78) neuerdings die Citronensäure vermittelst Reduction durch Jodwasserstoff unmittelbar in Carballylsäure übergeführt. Diese Beziehungen haben für die eben genannten drei Säuren zu folgenden Structurformeln geführt:

Tricarballylsäure.	Aconitsäure.	Citronensäure.
OCOH	OCOH	OCOH
HCH	HCH	HCH
HC(COOH)	C(COOH)	HC(COOH)
HCH	‖ CH	HCOH
OCOH	OCOH	OCOH

Für einige *Zuckerarten* und deren Abkömmlinge hat man folgende Constitutionsformeln aufgestellt:

Mannit.	Dextrose.	Glukonsäure.	Zuckersäure.	Levulose (vermuthl. Constitut.).
H^2COH	H^2COH	H^2COH	OCOH	
HCOH	HCOH	HCOH	HCOH	HCO
HCOH	HCOH	HCOH	HCOH	HCOH
HCOH	HCOH	HCOH	HCOH	HOH^2C-COH
HCOH	HCOH	HCOH	HCOH	HCOH
H^2COH	HCO	OCOH	OCOH	H^2COH

```
H²COH                    H²COH
  |                        |
 HCOH                     HCOH
  |                        |
 HCOH                     HCOH
  |                        |
 HCOH                     HCOH  = Dextrose.
  |                        |
 HC\                      HCOH
  | >O                     |
 HC<                      HCO
    >O  +  HOH  =          +
 HC<                      HCO
  | \>O                    |
 HC                       HCOH
  |                        |
HOH²C-COH             HOH²C-COH  = Levulose.
  |                        |
 HCOH                     HCOH
  |                        |
H²COH                    H²COH
Rohrzucker.
```

$(HO)^4H^4C^4\begin{cases}COOH\ (1)\\COOH\ (6)\end{cases}$ isomer mit $(HO)^4H^4C^4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$ $OH^3C^4\text{-}COOH$ $OH^3C^4\text{-}COH$

Zuckersäure. Schleimsäure. Pyroschleimsäure. Pyroschleimsäurealdehyd, Furfurol.

$(HN)H^3C^4\text{-}CONH^2$ Carbopyrrolamid. $(HN)H^3C^4\text{-}COOH$ Carbopyrrolsäure. $(HN)H^3C^4H$ Pyrrol.

Die Anzahl der in einem sogenannten *Kohlenhydrat* überhaupt enthaltenen Hydroxyle glaubt SCHÜTZENBERGER (*Ann. Pharm.* 1871, 160, 74) am sichersten erschließen zu dürfen aus der Anzahl von Acetylradikalen C^2H^3O, welche bei der Einwirkung von überschüssigem Essigsäureanhydrid eintreten. So liefert der Rohrzucker, dessen Structurformel oben aufgestellt wurde, ein achtfach-acetylirtes Derivat: $C^{12}H^{14}(C^2H^3O)^8O^{11}$. Ferner geben Cellulose oder Holzfaser, Stärkmehl oder Amylum, Dextrin dreifach-acetylirte Derivate: $C^6H^7(C^2H^3O)^3O^5$, wonach der Cellulose und deren genannten Isomeren die Constitutionsformel $C^6H^7(HO)^3O^2$ zukommt, die freilich immerhin nur der erste Anfang zu einer bis auf die Bindung sämmtlicher Elementatome eingehenden Constitutionsformel ist.

Glyceryl- und Allylverbindungen.

Säuren $C^nH^{2n-2}O^2$. Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n-2}.

Der einzige Alkohol eines dreiwerthigen Radikals C^nH^{2n-1} ist das näher untersuchte *Glycerin* $C^3H^8O^3$, welches unter anderen folgende Beziehungen zeigt:

```
 CH³        CH³          CH³        H²COH
  |          |            |           |
 CH²        CH²          HCOH        HCOH
  |          |            |           |
 CH³       H²COH        H²COH       HOC²H
Propan.  Propylalkohol. Propylenglykol. Glycerin.
```

$$\begin{array}{ccc} H^2COH & OCOH & OCOH \\ | & | & | \\ HCOH & HCOH & HCOH \\ | & | & | \\ H^2COH & H^2COH & OCOH \end{array}$$

Glycerin. Glycerinsäure. Tatronsäure.

Ferner kennt man zahlreiche Abkömmlinge der Formen:

$$H^5C^3\begin{cases}R' \\ H^2\end{cases} \qquad H^5C^3\begin{cases}R'^2 \\ H\end{cases} \qquad H^5C^3R^3$$

worin R' einwerthige Radikale wie Chlor Cl, das Radikal der Salpetersäure NO^3, Aethyl C^2H^5, Acetyl C^2H^3O u. s. w. darstellt; auch kennt man

$$H^5C^3\begin{cases}C^4H^4O^4 \\ OH\end{cases} \qquad H^5C^3\begin{cases}(SO^4H) \\ (OH)^2\end{cases} \qquad H^5C^3\begin{cases}(PO^4H^2) \\ (OH)^2\end{cases}$$

Succinin. Glycerinschwefelsäure. Glycerinphosphorsäure.

$$H^5C^3\begin{cases}SH \\ (OH)^2\end{cases} \qquad H^5C^3\begin{cases}(SH)^2 \\ OH\end{cases} \qquad H^5C^3(SH)^3$$

Monosulfhydrin. Disulfhydrin. Trisulfhydrin.

in welch letzteren Verbindungen der Wasserstoff der Gruppe SH durch Metalle vertretbar ist.

$$\begin{array}{c} H^2COH \\ | \\ HCOH \\ | \\ H^2COH \end{array} + H^2O + P + J = H^3PO^4 + \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ HCJ \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Glycerin. Secundäres Propyljodid.

$$\begin{array}{c} H^2COH \\ | \\ HCOH \\ | \\ OCOH \end{array} \text{ (beim Erhitzen) } = H^2O + \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ OCOH \end{array}$$

Glycerinsäure. Brenztraubensäure.

Durch Sättigen eines Gemisches von Glycerin und Eisessig mit Chlorwasserstoff bei 100° entsteht Dichlorhydrin $H^5C^3\begin{cases}Cl^2 \\ OH\end{cases}$, welches seinerseits mit Kalilauge erhitzt, Chlorwasserstoff abgiebt unter Bildung von Epichlorhydrin $H^5C^3\begin{cases}Cl \\ O\end{cases}$. Was die nähere Constitution dieser beiden Körper anlangt, so haben neuere Versuche von HÜBNER u. MÜLLER (*Ann. Pharm.* 1871, 159. 168) ergeben, daß das aus Glycerin und Chlorwasserstoff unter Mitwirkung von Eisessig dargestellte Dichlorhydrin aus zwei isomeren Verbindungen besteht:

$$\begin{array}{c} H^2CCl \\ | \\ HCCl \\ | \\ H^2COH \end{array} \text{ und } \begin{array}{c} H^2CCl \\ | \\ HCOH \\ | \\ H^2CCl \end{array}$$

Dichlorhydrin, bei 174° siedend. Dichlorhydrin, bei 182° siedend.

welche man auch getrennt erhält, und zwar das erstere aus Epichlorhydrin und Chlorwasserstoff, das zweite aus Allylalkohol und Chlor. Die Bildung des nämlichen Epichlorhydrins aus einem Gemisch dieser beiden isomeren Dichlorhydrine durch Entziehung von Chlorwasserstoff erklärt sich in folgender Weise:

$$\begin{array}{l} H^2CCl \\ HC\;Cl \\ H^2COH \end{array} \text{ und } \begin{array}{l} H^2CCl \\ HCOH \\ H^2C\;Cl \end{array} - HCl = \begin{array}{l} H^2CCl \\ HC \\ HC \end{array}\!\!>\!O$$

Epichlorhydrin aus Glycerin. — Epichlorhydrin.

Die Atomgruppe C^3H^5 wirkt auch als einwerthiges Radikal *Allyl*, für welches man eine doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome annimmt.

H^5C^3Cl	H^5C^3OH	$H^5C^3OC^3H^5$	$H^5C^3OC^2H^5$	$H^5C^3NH^2$
Allylchlorid.	Allylalkohol.	Diallyläther.	Aethylallyläther.	Allylamin.

$$\begin{array}{l} H^2CCl \\ HCCl \\ H^2COH \end{array} + Na^2 = 2NaCl + \begin{array}{l} H^2C \\ HC \\ H^2COH \end{array}$$

Dichlorhydrin, bei 174° siedend. — Allylalkohol.

$$H^5C^3(OH)^3 + 3HJ = 3H^2O + J^2 + H^5C^3J$$

Glycerin. — Allyljodid.

$$H^5C^3J + 2HJ = J^2 + H^7C^3J$$

Allyljodid. — Propyljodid.

$$\begin{array}{l} CH^2 \\ CH \\ CH^2Br \end{array} + HBr = \begin{array}{l} CH^3 \\ CHBr \\ CH^2Br \end{array} \text{ und } \begin{array}{l} CH^2Br \\ CH^2 \\ CH^2Br \end{array}$$

Allylbromür. — Propylenbromür, Methyläthylenbromür. — Trimethylenbromür*).

*) Geromont (*Ann. Pharm.* 1871, 158, 369).

$$2H^5C^3J + Hg \text{ (beim Erhitzen)} = HgJ^2 + H^5C^3\text{-}C^3H^5$$

Allyljodid. — Diallyl.

H^5C^3SH	$H^5C^3\text{-S-}C^3H^5$
Allylhydrosulfid, Allylmercaptan.	Allylsulfid, Knoblauchöl.

H^5C^3NC	H^5C^3CN	H^5C^3NCS
Allylcarbylamin.	Crotonitril.	Allylsulfocarbonylamin, Senföl.

$SC\begin{cases} NH^2 \\ NH(C^3H^5) \end{cases}$	$N\begin{cases} CN \\ C^3H^5 \\ H \end{cases}$	$OC\begin{cases} NH^2 \\ NH(C^3H^5) \end{cases}$	$OC\begin{cases} NH(C^3H^5) \\ NH(C^3H^5) \end{cases}$
Allylsulfocarbamid, Thiosinnamin.	Allylcyanamid, Sinnamin.	Allylcarbamid.	Diallylcarbamid, Sinapolin.

Der *Allylalkohol* liefert durch Oxydation zunächst *Allylaldehyd*, welcher durch weitere Oxydation in *Akrylsäure* übergeht:

C^3H^6O	C^3H^4O	$C^3H^4O^2$
Allylalkohol.	Akrylaldehyd, Akroleïn.	Akrylsäure.

Das Akroleïn entsteht auch aus Glycerin durch Wasserentziehung:

$$H^5C^3(OH)^3 = 2H^2O + C^3H^4O$$

Glycerin. — Akroleïn.

Bei der Oxydation von überschüssigem Allylalkohol mit sehr verdünnter Chromsäuremischung wird durchaus keine Essigsäure gebildet, woraus sich ergiebt, daß in demselben nicht die zur Bildung der Essigsäure

nöthige Gruppe CH^3 vorhanden ist. Tollens u. Rinne (*Deutsche Ges. Ber.* 1871, 681).

Von den *Säuren* $C^nH^{2n-2}O^2$ stellt die Akrylsäure das Anfangsglied dar. Die entsprechenden Alkohole sind bis auf den Allylalkohol noch unbekannt. Von den nachstehend verzeichneten Gliedern sind die höheren hinsichtlich ihrer Constitution noch nicht eingehender erforscht.

		Siedpunct.	Schmelzpunct.
Akrylsäure	$C^3H^4O^2$	über 100°	—
Feste Crotonsäure	$C^4H^6O^2$	182	72°
Methakrylsäure		—	flüssig
Angelikasäure	$C^5H^8O^2$	191	45
Methylcrotonsäure		—	62
Tiglinsäure		201	64
Brenzterebinsäure	$C^6H^{10}O^2$	210	flüssig
Aethylcrotonsäure		—	39·5
Cimicinsäure	$C^{14}H^{26}O^2$	—	44
Hypogäasäure	$C^{16}H^{30}O^2$	—	34
Gaïdinsäure		—	38
Oelsäure oder Elaïnsäure	$C^{18}H^{34}O^2$	—	14
Elaïdinsäure		—	45
Erukasäure	$C^{22}H^{42}O^2$	—	34

Behandelt man die durch Einwirkung von Zink und Alkoholjodiden auf Oxaläther erhaltenen Aether der Reihe $C^nH^{2n}O^3$ mit Phosphortrichlorid, so erhält man Aether der Säuren $C^nH^{2n-2}O^2$, z. B.:

$$3H^2C\text{-}\overset{\overset{\displaystyle CH^3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle OCOC^2H^5}{|}}{C}}OH + PCl^3 = 3HCl + PO^3H^3 + 3H^2C\text{-}\overset{\overset{\displaystyle CH^2}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle OCOC^2H^5}{|}}{C}}$$

Aethyläther der Oxyisobuttersäure oder Dimethoxalsäure. — Aethyläther der Methakrylsäure.

Die Säuren $C^nH^{2n-2}O^2$ zerfallen beim Schmelzen mit Aetzkali in zwei fette Säuren:

$$C^nH^{2n-2}O^2 + 2KOH = H^2 + KOC^rH^{2r-1}O + KOC^sH^{2s-1}O \quad (r + s = n)$$

Diese Spaltung scheint stets da vor sich zu gehen, wo zwei Kohlenstoffatome doppelt gebunden sind.

Die Akrylsäure bildet sich auch durch Erhitzen von β-Jodpropionsäure mit Kaliumäthylat.

$$\begin{matrix} H^2CJ \\ | \\ CH^2 \\ | \\ OCOH \end{matrix} + 2KOC^2H^5 = KJ + 2HOC^2H^5 + \begin{matrix} CH^2 \\ \| \\ CH \\ | \\ OCOK \end{matrix}$$

β-Jodpropionsäure. — Kaliumäthylat. — Kaliumjodid. — Aethylalkohol. — Kaliumakrylat.

Der Aldehyd einer festen Crotonsäure entsteht aus zwei Molekülen Acetaldehyd durch Austritt von Wasser.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ OCH \end{matrix} + \begin{matrix} OCH \\ | \\ CH^3 \end{matrix} = H^2O + \begin{matrix} H^2C{=}CH \\ | \quad\; | \\ OCH \; CH^2 \end{matrix}$$

Acetaldehyd. — Crotonaldehyd.

Mit der aus diesem Aldehyd durch Oxydation entstehenden Säure ist identisch nach Tollens u. Rinne (*Deutsche Ges. Ber.* 1871, 681) die durch

Einwirkung von Alkalien auf Crotonitril, Allylcyanid, und die durch trockne Destillation der β-Oxybuttersäure entstehende Crotonsäure:

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ \Vert \\ CH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CN \end{array} + KOH + H^2O = NH^3 + \begin{array}{c} CH^2 \\ \Vert \\ CH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ OCOK \end{array}$$

Allylcyanid. Kaliumcrotonat*).

*) Kekulé (*Deutsche Ges. Ber.* 1870, 606). Kekulé giebt der Crotonsäure die Constitutionsformel $\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH \\ \Vert \\ CH \\ | \\ OCOH \end{array}$; vgl. bezüglich dieser Meinungsverschiedenheit auch *Deutsche Ges. Ber.* 1871, 806.

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ HCOH \\ | \\ HCH \\ | \\ OCOH \end{array} = H^2O + \begin{array}{c} CH^2 \\ \Vert \\ CH \\ | \\ HCH \\ | \\ OCOH \end{array}$$

β-Oxybuttersäure. Crotonsäure.

Isomer mit dieser Crotonsäure ist die Methakrylsäure (vergl. S. 144), welche eine ölige Flüssigkeit darstellt und mit Aetzkali geschmolzen in Propionsäure und Kohlendioxyd zerfällt:

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ \Vert \\ H^3C\text{-}C \\ | \\ OCOH \end{array} + 3KOH = 2H^2 + K^2CO^3 + \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ OCOK \end{array}$$

Methakrylsäure. Kaliumpropionat.

Eine mit der Angelikasäure aus der Angelikawurzel isomere Säure, die Methylcrotonsäure, entsteht durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf den Aethyläther der Aethomethoxalsäure (vergl. S. 144):

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ H^3C\text{-}C \\ \Vert \\ CH \\ | \\ OCOH \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH \\ \Vert \\ H^3C\text{-}C \\ | \\ OCOH \end{array}$$

Angelikasäure. Methylcrotonsäure.

Mit der letzteren ist möglicherweise identisch die Tiglinsäure des Crotonöls, für welche nahezu derselbe Schmelzpunct beobachtet wurde und deren Aethyläther gleich dem Aethyläther der Methylcrotonsäure bei 156° siedet.

Von den *Kohlenwasserstoffen* C^nH^{2n-2} kennt man folgende Glieder:

		Siedpunct.
Acetylen	C^2H^2	—
Allylen	C^3H^4	—
Crotonylen	C^4H^6	18°
Valerylen	C^5H^8	45
Hexoylen	C^6H^{10}	80
Diallyl	C^6H^{10}	59
Oenanthyliden	C^7H^{12}	107
Capryliden	C^8H^{14}	133
Decenylen	$C^{10}H^{18}$	165
Rutylen	$C^{10}H^{18}$	150
Benylen	$C^{15}H^{28}$	225
Cetenylen	$C^{16}H^{30}$	280

Die meisten derselben lassen sich aus den Brom- und Jodverbindungen der zweiwerthigen Radikale C^nH^{2n} erhalten durch Erhitzen mit weingeistiger Aetzkalilösung:

$$C^nH^{2n}Br^2 + 2KOH = 2KBr + 2H^2O + C^nH^{2n-2}.$$

Dem *Acetylen* giebt man die Structurformel HC≡CH. Demselben kommen noch einige besondere Bildungsweisen zu. So entsteht es bei der Elektrolyse der Fumar- und der Maleïnsäure:

$$H^2C^2{-(COOH) \atop -(COOH)} = 2CO^2 + H^2 + C^2H^2,$$

ferner beim Erhitzen von Chloroform mit Natrium:

$$2CHCl^3 + 3Na^2 = 6NaCl + C^2H^2,$$

bei der unvollständigen Verbrennung des Leuchtgases; außerdem ist es die einzige Verbindung von Kohlenstoff mit Wasserstoff, welche sich durch unmittelbare Vereinigung der Elemente bildet beim Durchschlagen des elektrischen Flammenbogens zwischen Kohlenspitzen durch Wasserstoff.

In dem Acetylen kann der Wasserstoff theilweise oder ganz durch Metalle vertreten werden, auch bildet dasselbe noch andere Metallverbindungen:

C^2H^2	C^2HK	C^2K^2	C^2Ca
$O{C^2HAg^2 \atop C^2HAg^2}$	ClC^2HAg^2	$O{C^2HCu \atop C^2HCu}$	ClC^2HCu
Argentacetyloxyd.	Argentacetylchlorid.	Cuproacetyloxyd.	Cuproacetylchlorid.

Auch ein zweites Acetylen von der Structurformel $H^2C{=}C{=}$ erscheint möglich. Doch hat man für das wirkliche Vorkommen eines von dem gewöhnlichen verschiedenen Acetylens noch keine sicheren Anhaltspuncte. Kekulé (*Ann. Pharm.* 1864, 131, 87) will nicht behaupten, daß durch Elektrolyse aus Fumarsäure und aus Maleïnsäure genau dasselbe Acetylen erhalten werde. Er glaubt im Gegentheil, geringe Verschiedenheiten beobachtet zu haben, wagt aber nicht, sich bestimmt über diesen Gegenstand auszusprechen, da er aus Mangel an Material seine Versuche nicht wiederholen konnte.

Von dem *Allylen* C^3H^4 erscheinen drei Modificationen mit vollständig gesättigten Bindungseinheiten möglich:

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ C \\ ||| \\ CH \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH^2 \\ || \\ C \\ || \\ CH^2 \end{array} \qquad \begin{array}{c} HCH \\ / \quad \backslash \\ HC = CH \end{array}$$

Bei der Annahme ungesättigter Bindungseinheiten der Kohlenstoffatome ergeben sich nach Carstanjen (*J. pr. Chem.* 1872 [2], 4, 422) sechs verschiedene Allylene:

1.	2.	3.	4.	5.	6.
CH^3	CH^3	$-CH^2$	CH^2	$-CH$	$-CH$
$-C-$	$-CH$	$-C-$	$-CH^2$	CH^2	$-CH$
$-CH$	$-C-$	$-CH^2$	$-C-$	$-CH$	$-CH^2$

wovon 1, 3, 5 durch die mögliche wechselseitige Sättigung sämmtlicher Verwandtschaftseinheiten bei mehrfacher gegenseitiger Bindung der Kohlenstoffatome als mit den obigen dreien zusammenfallend betrachtet werden können.

Das bisher beobachtete und untersuchte Allylen ist unter Anderem durch Abspaltung aller Chloratome mittelst Natrium aus dem Dichloracetonchlorid, und dieses durch Austausch des Sauerstoffs gegen Chlor in dem Dichloraceton von BORSCHE u. FITTIG (*J. B.* 1865, 314) erhalten worden, welch letzteres die beiden Chloratome in derselben Methylgruppe enthält:

CH^3 | CO | $HCCl^2$	CH^3 | CCl^2 | $HCCl^2$	CH^3 | C ⦀ CH
Dichloraceton.	Dichloraceton-chlorid.	Allylen.

Allylene von anderer Constitution sind bis jetzt mit Sicherheit noch nicht nachgewiesen worden. CARSTANJEN (*J. pr. Chem.* 1872 [2], 4, 425) vermuthet, daß dem von FITTIG u. PFEFFER (*J. B.* 1865, 505) durch Einwirkung von Natrium auf Tetrachlorglycid $C^3H^4Cl^4$ erhaltenen Kohlenwasserstoff die Formel 3 oder eine der Formeln 4 bis 6 entspreche.

Für die höheren Glieder der Reihe der Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n-2} mehrt sich die Zahl der möglichen Isomerien. Dieselben sind noch weniger untersucht.

Einige stickstoffhaltige organische Verbindungen.

Folgende Zusammenstellungen mögen einen Begriff von den gegenwärtigen Anschauungen bezüglich der Constitution einiger besonderen Gruppen von Stickstoffverbindungen gewähren:

N≡C-H	NCCl	NCOH	$NCNH^2$
Cyanwasserstoff.	Cyanchlorid.	Cyansäure.	Cyanamid.

Dicyanamid, Param.: Ring aus N, C, N, C mit H^2NC und CNH^2 (N / H^2NC CNH^2 / N)

Dicyandiamidin: OCNH – HN – CNH^2 = HN

Cyanurchlorid.	Cyanursäure.	Cyanuramid, Melamin.
N; Cl-C, C-Cl; N, N; C; Cl	N; HO-C, C-OH; N, N; C; OH	N; H^2N-C, C-NH^2; N, N; C; NH

$$\left.\begin{matrix}H^2(N^3C^3)'''-\\ H^2(N^3C^3)'''-\end{matrix}\right\}Fe=Fe\left\{\begin{matrix}-(C^3N^3)'''H^2\\ -(C^3N^3)'''H^2\end{matrix}\right.$$
Ferrocyanwasserstoff.

$$\left.\begin{matrix}H(N^3C^3)'''=\\ H^2(N^3C^3)'''-\end{matrix}\right\}Fe-Fe\left\{\begin{matrix}=(C^3N^3)'''H\\ -(C^3N^3)'''H^2\end{matrix}\right.$$
Ferricyanwasserstoff.

$N\equiv C-SH$	$N\equiv C-S-C\equiv N$
Sulfocyansäure, Rhodanwasserstoff.	Cyansulfid.

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-S-C\equiv N \\ | \\ H \end{array} \text{ isomer mit } \begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-N=C=S \\ | \\ H \end{array}$$

Schwefelcyanmethyl. Methylsenföl.

wie überhaupt die Schwefelcyanverbindungen einwerthiger Alkoholradikale oder Schwefelcyanwasserstoffäther mit den die gleichen Radikale enthaltenden Senfölen nach A. W. HOFMANN (*Deutsche Ges. Ber.* 1868, 25, 169; 1869, 116, 452) isomer sind:

$H^5C^3-S-C\equiv N$	$H^5C^3-N=C=S$
Schwefelcyanallyl.	Gewöhnliches Senföl.

$$\begin{array}{c} NH^2 \\ | \\ CO \\ | \\ NH^2 \\ NH^2 \\ | \\ CO \\ | \\ NH^2 \end{array} \text{ erhitzt } = NH^3 + \begin{array}{c} NH^2 \\ | \\ CO \\ | \\ NH \\ | \\ CO \\ | \\ NH^2 \end{array}, \quad C^2H^5N^3O^2 = CO^2 + \begin{array}{c} NH^2 \\ | \\ C \\ | \\ NH^2 \end{array} = NH$$

2 Moleküle Harnstoff, Carbamid. Biuret. Biuret. Guanidin.

$\begin{array}{c} HNC^2H^5 \\ \vert \\ C{=}NC^2H^5 \\ \vert \\ HNC^2H^5 \end{array}$	$\begin{array}{c} H^2N-C{=}NH \\ \vert \\ NCH^3 \\ \vert \\ HOOC-CH^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} HN-C{=}NH \\ \vert \quad \vert \\ \vert \; NCH^3 \\ \vert \quad \vert \\ OC-CH^2 \end{array}$
Triäthylguanidin.	Kreatin. Methylguanidinessigsäure.	Kreatinin, Glykolylmethylguanidin.

$\begin{array}{c} HNC^2H^5 \\ \vert \\ CO \\ \vert \\ HNH \end{array}$	$\begin{array}{c} HNC^2H^5 \\ \vert \\ CO \\ \vert \\ HNC^2H^5 \end{array}$	$\begin{array}{c} H^5C^2NC^2H^5 \\ \vert \\ CO \\ \vert \\ HNC^2H^5 \end{array}$
Aethylcarbamid, Aethylharnstoff.	Diäthylcarbamid, Diäthylharnstoff.	Triäthylcarbamid.

$\begin{array}{c} HNC^2H^5 \\ \vert \\ CS \\ \vert \\ HNH \end{array}$	$\begin{array}{c} HNC^2H^5 \\ \vert \\ CS \\ \vert \\ HNC^2H^5 \end{array}$	$\begin{array}{c} H^5C^2NC^2H^5 \\ \vert \\ CS \\ \vert \\ HNC^2H^5 \end{array}$
Aethylsulfocarbamid, Aethylsulfoharnstoff.	Diäthylsulfocarbamid, Diäthylsulfoharnstoff.	Triäthylsulfocarbamid.

$\begin{array}{c} HN-COCN \\ OCHC-N \\ HN-COH \end{array}$	$\begin{array}{c} OC-NH \\ OC\;CO \\ OC-NH \end{array}$	$\begin{array}{c} OC—NH \\ OC \quad C \\ OCOHNH^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} OCOH \\ OC \\ OCOH \end{array}$
Harnsäure (wahrscheinliche Constitution).	Alloxan.	Alloxansäure.	Mesoxalsäure.

$\begin{array}{c} OC-NH \\ HOCHCO \\ OC-NH \end{array}$	$\begin{array}{c} OC\text{-}COOC-NH \\ OC\;N—CHCO \\ HN\text{-}COOC-NH \end{array}$	$\begin{array}{c} HN\text{-}COOC-NH \\ OC\;C{=}N\text{-}CHCO \\ HN\text{-}COOC-NH \end{array}$	$\begin{array}{c} HN-CO \\ OCHC\text{-}N\left\{\begin{array}{l} H \\ CONH^2 \end{array}\right. \\ HN-CO \end{array}$
Dialursäure, Tatronylharnstoff.	Alloxantin.	Purpursäure (wahrscheinliche Constitution).	Pseudoharnsäure.

```
HN-C-N-CONH²      HN-C-N-CONH²      HN-CO            HNCH²COOH
OC |              OC |              OC |             OC
HN-CHOH           HN-CH²            HN-CH²           H²N
```

Allantoïn. — Glykoluril. — Hydantoïn, Glykolylharnstoff. — Hydantoïnsäure, Glykolursäure.

```
   OC-NH           OCOH            OCOH             OC-NH
ONHC CO          ONHC           H²NHC           H²NHC CO
   OC-NH           OCOH            OCOH             OC-NH
```

Violursäure, Nitrosomalonylharnstoff. — Nitrosomalonsäure. — Amidomalonsäure. — Amidomalonylharnstoff.

```
   OC-NH          OC-NH         OC-NH                OC-NH        OC{H
O²NHC CO        H²C CO        H²C CO OC-NH            CO            {CONH²
   OC-NH          OC-NH         OC-N----CHCO         OC-NH        OCOH
                                        OC-NH
```

Dilitursäure, Nitromalonylharnstoff. — Barbitursäure, Malonylharnstoff. — Hydurilsäure. — Parabansäure, Oxalylharnstoff. — Oxalursäure.

Aromatische Verbindungen.

Benzol und dessen Abkömmlinge.

Gestützt auf die Thatsache, daß die einfachsten aromatischen Substanzen mindestens 6 Atome Kohlenstoff enthalten und die kohlenstoffreicheren bei Zersetzungsprocessen wieder Verbindungen mit 6 Atomen Kohlenstoff liefern, hat Kekulé (*J. B.* 1865, 287) in denselben als gemeinsame Gruppe einen von 6 Atomen Kohlenstoff gebildeten Kern angenommen und unter Berücksichtigung der bezüglich der aromatischen Körper bekannten Thatsachen Ansichten gewonnen, welche wesentlich folgende Sätze enthalten:

1. In allen sogenannten aromatischen Substanzen kann eine gemeinschaftliche Gruppe, ein Kern, angenommen werden, der aus 6 Kohlenstoffatomen besteht.

2. Diese 6 Kohlenstoffatome sind so gebunden, daß noch 6 Verwandtschaftseinheiten ungesättigt bleiben.

3. Durch Bindung dieser sechs noch verwendbaren Verwandtschaften mit anderen Elementen, die wieder weitere Elemente in die Verbindung einführen können, entstehen alle aromatischen Substanzen.

4. Die Verschiedenheit gewisser Klassen isomerer Benzolderivate erklärt sich durch die relativ verschiedene Stellung der die verwendbaren Affinitäten des Kohlenstoffkerns bindenden Atome.

5. Die Art der Bindung der 6 Kohlenstoffatome in dem sechswerthigen Kern, also die Structur dieses Kerns, kann man sich so vorstellen, daß man annimmt, die 6 Kohlenstoffatome seien abwechselnd durch je eine

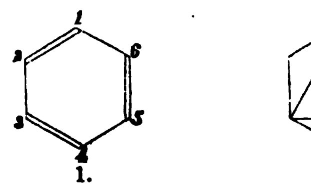
und durch je zwei Verwandtschaften zu einer ringförmig geschlossenen Kette vereinigt.

Der einfachsten aromatischen Verbindung, dem Benzol, würde demnach folgende Structurformel zukommen:

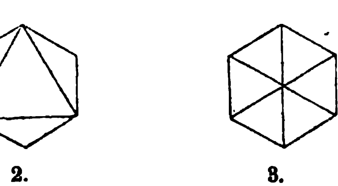
```
        H
        |
        C
      //  \
   H-C     C-H
     |     ||
   H-C     C-H
      \\  /
        C
        |
        H
```

Benzol.

Von den obigen Sätzen ist der fünfte, die Art der Bindung der Kohlenstoffatome näher bezeichnende, mehr hypothetischer Natur. Die anderen schlossen sich zur Zeit ihrer Aufstellung den damals bekannten Thatsachen unmittelbar an und fanden in allen seitdem gemachten Beobachtungen weitere Stützen. Die große Beständigkeit des aromatischen Kerns spricht nun für möglichste Gleichgewichtslage der Atome, also für möglichst symmetrische Bindung. Wenn man demgemäß von den in fast unbegrenzter Anzahl möglichen Hypothesen über die Art der Bindung der Atome in der Gruppe $C^6R'^6$ zunächst nur diejenigen berücksichtigt, in welchen alle sechs Atome einen geschlossenen Ring bilden, und wenn man dabei weiter von Vereinigung durch je drei Verwandtschaften absieht, so bleiben immer noch einige vierzig Hypothesen übrig. Drei derselben, deren erste zugleich die obige darstellt, fallen durch ihre Symmetrie zunächst auf:

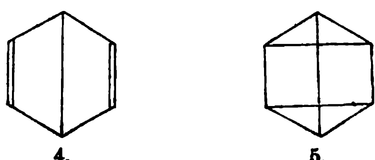


1. 2.



3.

Durch veränderte Stellung derselben Bindungsarten oder durch Combination mehrerer dieser drei Bindungsgrundsätze entstehen dann die übrigen Hypothesen, von welchen die zwei folgenden die zunächst symmetrischsten sind:

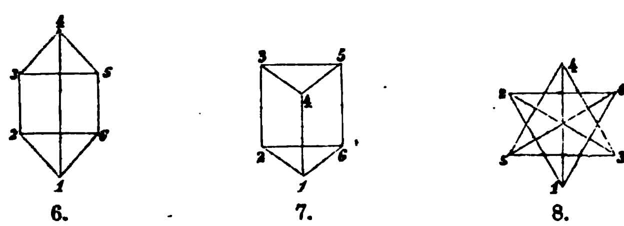


4. 5.

Vorstehende Ausführung folgt Kekulé (*Deutsche. Ges Ber.* 1869, 362).

Ladenburg (*Deutsche Ges. Ber.* 1869, 140) hat darauf aufmerksam gemacht, daß in der vorstehenden ersten Formel die benachbarten Plätze 1, 2 und 1, 6 ungleich sein müßten, indem im ersten Falle die beiden benachbarten Kohlenstoffatome durch einfache Bindung, im zweiten durch doppelte

Bindung sich vereinigt zeigen. Es würde demnach die Zahl isomerer Biderivate des Benzols H^4C^6AB, worin A und B beliebige einwerthige Atome oder Atomgruppen vorstellen, zu 4, während thatsächlich nie mehr als drei bekannt sind. Bezüglich einer versuchten theoretischen Widerlegung dieses Bedenkens, welche die behauptete Verschiedenheit der Stellungen 1, 2 und 1, 6 als eine nur scheinbare, aber nicht wirkliche, darstellt, s. S. 152. Demgemäß hat Derselbe für die Constitution des Benzolkerns noch anderweitige Hypothesen vorgeschlagen, welche die Annahme in sich schließen, daß jedes Kohlenstoffatom mit drei anderen in unmittelbarer Beziehung steht, und deren graphische Darstellung nachstehend folgt:



6. 7. 8.

Es ist durch den Versuch noch nicht entschieden, welche Benzolformel die richtige ist. Den nachfolgenden Ausführungen liegt die erste, ursprünglich aufgestellte, zu Grunde, schon weil die meisten seitherigen Untersuchungen über aromatische Substanzen in der Sprache dieser Formel mitgetheilt sind. Sollten neue Thatsachen irgend einer anderen Benzolformel den Preis zuerkennen, so würden die nahe liegenden Aenderungen durchgehends in entsprechender Weise und leicht auszuführen sein. Doch sei noch darauf hingewiesen, daß sich auch die theoretischen Ansichten hinsichtlich der möglichen Isomerien verschieden gestalten können, je nach der zu Grunde gelegten Constitution des Benzolkerns. Gerade deshalb erscheint aber auch eine möglichst erschöpfende Darstellung und Untersuchung der thatsächlich möglichen isomeren Verbindungen als ein sehr geeignetes Mittel, um werthvolle Rückschlüsse auf die Structur des Benzolkerns zu gestatten.

Außer den in der nachfolgenden Abhandlung der Benzolabkömmlinge enthaltenen Gründen für den Kekulé'schen Benzolring mit abwechselnd einfacher und doppelter Bindung der Kohlenstoffatome, seien noch einige zu Gunsten der durch diese Form des Benzolkerns ausgedrückten Ansicht neuerdings [Kekulé (*Ann. Pharm.* 1872, 162, 83)] von deren Schöpfer mitgetheilte Andeutungen wiedergegeben:

„Die Bildung des Benzols aus Acetylen (S. 155) und die Synthese des Mesitylens aus Aceton (S. 159) erklären sich bei dieser Auffassung eben so leicht wie bei irgend einer anderen, und jedenfalls symmetrischer und deshalb eleganter wie bei den durch die Schemata 4 und 5 (S. 150) ausgedrückten Ansichten. Die Beziehungen des Naphtalins und auch des Anthracens (vergl. diese Körper weiter unten) zu Benzol, so wie wir dieselben — freilich ohne zwingenden Grund — jetzt auffassen, lassen sich klar und deutlich ausdrücken, was bei Schema 3 und 5 nicht der Fall ist. Am meisten Werth glaube ich auf die Additionsfähigkeit (s. am Schlusse dieses Kapitels „Additionsproducte des Benzols") des Benzols legen zu müssen. Da näm-

lich das Aethylen in derselben Weise wie das Benzol sich zu Chlor oder Brom zu addiren vermag, und da in dem Aethylen doch wohl doppelt gebundene Kohlenstoffatome angenommen werden müssen (S. 124, auch 84), so scheint die Annahme berechtigt oder wenigstens, wahrscheinlich eine solche Additionsfähigkeit werde durch doppelte Kohlenstoffbindung hervorgebracht; die doppelte Bindung wird zur Hälfte gelöst und an die so verwendbar werdenden Kohlenstoffverwandtschaften tritt das sich addirende Haloïd. Im Aethylen ist die doppelte Bindung einmal vorhanden; es werden zwei Chloratome addirt. Im Benzol nimmt das Schema 1 (S. 150) drei doppelte Bindungen an und dem entsprechend addiren sich auch drei Moleküle oder sechs Atôme. Wollte man den durch die Schemata 3 oder 5 ausgedrückten Ansichten den Vorzug geben, so müßte man annehmen, daß auch Kohlenstoffatome, die nur in einfacher Bindung stehen, durch derartige Reactionen gelöst werden können, wofür unter den einfacheren Kohlenstoffverbindungen kein Beispiel bekannt ist. Bei der durch das Schema 4 ausgedrückten Ansicht müßte sogar die Annahme gemacht werden, daß einfach gebundene und doppelt gebundene Kohlenstoffatome sich in gleicher Weise und mit gleicher Leichtigkeit zu lösen vermögen, was gewiß nicht wahrscheinlich ist. Zudem bringen alle diese Formeln (3, 4 und 5) in Betreff der Anzahl der Additionsproducte völlig in Verwirrung.....

„Gewichtiger erscheint, wenigstens auf den ersten Blick, ein zweiter Einwand gegen die durch das Schema 1 ausgedrückte Benzolformel. Man sagt, und mit scheinbarem Recht, die Kohlenstoffpaare des Benzols seien zweierlei Art, doppelt gebundene und einfach gebundene. Für Biderivate mit benachbarter Stellung müsse es also, der Theorie nach, stets 2 Modificationen geben, je nachdem die Vertretung an C=C oder an C-C stattgefunden habe. So werde die Zahl isomerer Biderivate zu 4, während thatsächlich nie mehr als drei bekannt seien. Einzelne Chemiker haben daher die Benzolformel 1 verlassen und sich einer der durch 3 oder 5 ausgedrückten Ansichten zugewandt. Andere meinen, eine solche Verschiedenheit sei zwar ideell vorhanden, aber ein so feiner Unterschied der Structur übe keinen merklichen Einfluß auf die Eigenschaften aus, er bedinge Unterschiede, für deren Erkennung wir noch keine Mittel besitzen. [V. Meyer (*Ann. Pharm.* 1870, 156, 295).] Ob die Schwierigkeit durch solche Hypothesen gehoben wird, lasse ich dahin gestellt; ich meinerseits würde die von mir herrührende Benzolformel fallen lassen, wenn ich sie nur durch derartige Annahmen noch retten könnte. Daß Ladenburg (vergl. S. 150) und mit Ihm Andere auf die mögliche Verschiedenheit der Biderivate 1,2 und 1,6 (C=C und C-C) wohl allzu viel Werth legen, habe ich mehrfach zu äußern Gelegenheit genommen. Ich bin schon seit lange der Meinung, diese Ansicht leite sich mehr von der Formel ab, deren wir uns bedienen, als aus dem Gedanken, welchen diese Form in etwas unvollkommener Weise ausdrückt.

„Ich halte es jetzt für geeignet, meine Ansichten über diesen Gegenstand etwas ausführlicher darzulegen. Dies nöthigt mich freilich dazu, eine Hypothese mitzutheilen, die ich mir schon seit Jahren über die Art der Bewegung der Atome im Molekül gebildet habe, und deren Veröffentlichung ich auch jetzt noch zurückgehalten hätte, wenn ihre Anwendung

auf Benzol nicht zu Schlüssen führte, die mir für die Theorie des Benzols von Wichtigkeit zu sein scheinen. Dabei muß ich zunächst bemerken, daß ich für den Augenblick von dieser Hypothese nur diejenigen Puncte berühren werde, die mit dem in Rede stehenden Gegenstand in engster Beziehung stehen; zahlreiche andere Details meiner allgemeinen Anschauung bleiben also vorläufig unerörtert.

„Die Atome müssen in den Systemen, die wir Moleküle nennen, in fortwährender Bewegung angenommen werden. Diese Ansicht ist von Physikern und Chemikern schon häufig ausgesprochen und schon im ersten Theil meines Lehrbuchs wiederholt erörtert worden. Ueber die Form der intramolekularen Atombewegungen hat meines Wissens noch Niemand sich geäußert. Die Chemie wird nun jedenfalls die Anforderung stellen müssen, daß eine solche mechanische Hypothese dem von ihr erkannten Gesetz der Verkettung der Atome Rechnung trage. Eine planetarische Bewegung der Atome ist also nicht zulässig; die Bewegung muß jedenfalls der Art sein, daß alle Atome des Systems in derselben relativen Anordnung verharren, also stets zu einer mittleren Gleichgewichtslage zurückkehren. Wenn man nun unter den zahlreichen Vorstellungen, die man sich etwa bilden könnte, diejenige auswählt, welche am vollständigsten den chemischen Anforderungen Rechnung trägt und sich am engsten an die Vorstellung anschließt, welche die heutige Physik sich über die Art der Bewegung der Moleküle gebildet hat, so wird man die folgende Annahme wohl für die wahrscheinlichste halten dürfen.

„Die einzelnen Atome des Systems prallen in einer im Wesentlichen geradlinigen Bewegung an einander an, um sich, als elastische Körper, wieder von einander zu entfernen. Was man in der Chemie durch Werthigkeit (oder Atomigkeit) bezeichnet, gewinnt jetzt eine mehr mechanische Bedeutung: die Werthigkeit ist die relative Anzahl der Stöße, welche ein Atom in der Zeiteinheit durch andere Atome erfährt. In derselben Zeit, in welcher die einwerthigen Atome eines biatomen Moleküls einmal an einander prallen, kommen, bei gleicher Temperatur, zweiwerthige Atome eines ebenfalls biatomen Moleküls zweimal zum Stoß. Unter denselben Bedingungen ist in der Zeiteinheit bei einem aus zwei einwerthigen und einem zweiwerthigen Atome bestehenden Molekül die Anzahl der Stöße für das zweiwerthige Atom = 2, für jedes der einwerthigen = 1.

„Zwei Atome des vierwerthigen Kohlenstoffs prallen, wenn sie, wie wir jetzt sagen, durch Eine Verwandtschaft gebunden sind, in der Zeiteinheit — also in der Zeit, in welcher der einwerthige Wasserstoff seine Bahn einmal zurücklegt — einmal an einander; sie stoßen in derselben Zeiteinheit noch mit drei anderen Atomen zusammen. Kohlenstoffatome, die wir jetzt doppelt gebunden nennen, prallen in der Zeiteinheit zweimal an einander und erleiden in derselben Zeiteinheit nur zwei Stöße durch andere Atome u. s. w.

„Ueberträgt man diese Anschauung auf das Benzol, so erscheint die von mir vorgeschlagene Benzolformel als ein Ausdruck der folgenden Vorstellung. Jedes Kohlenstoffatom prallt in der Zeiteinheit dreimal an andere Kohlenstoffe und zwar an zwei andere Kohlenstoffatome an; einmal

an das eine, zweimal an das andere. In derselben Zeiteinheit trifft es auch einmal mit dem Wasserstoff zusammen, welcher während derselben Zeit seine Bahn einmal zurücklegt.

„Stellt man nun das Benzol durch die bekannte Sechseckformel dar, und berücksicht man irgend eines der sechs Kohlenstoffatome, z. B. das mit 1 bezeichnete:

```
       H
       C
     //1\
  HC2    6CH
   |      ||
  HC3    5CH
     \\4/
       C
       H
```

so kann man die Stöße, welche es in der ersten Zeiteinheit erfährt, ausdrücken durch:

1. 2, 6, h, 2,

worin h den Wasserstoff bedeutet. In der zweiten Zeiteinheit wendet sich dasselbe Kohlenstoffatom, welches gerade von 2 kommt, zunächst zu dem Kohlenstoff 6. Seine Stöße während der zweiten Zeiteinheit sind:

2. 6, 2, h, 6.

„Während die Stöße der ersten Zeiteinheit durch die eben geschriebene Formel ausgedrückt werden, finden die der zweiten ihren Ausdruck in der folgenden Formel:

```
       H
       C
     /1\\
  HC2    6CH
   ||     |
  HC3    5CH
     \4//
       C
       H
```

„Dasselbe Kohlenstoffatom ist also in der ersten Zeiteinheit mit einem der beiden benachbarten, in der zweiten dagegen mit dem anderen der benachbarten Kohlenstoffatome in doppelter Verbindung.

„Das einfachste Mittel aller Stöße eines Kohlenstoffatoms ergiebt sich aus der Summe der Stöße der beiden ersten Zeiteinheiten, die sich dann periodisch wiederholen. Dieses Mittel ist also:

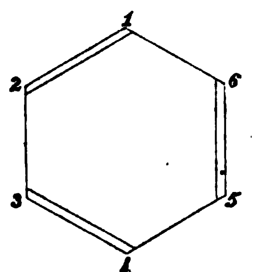
2, 6, h, 2, 6, 2, h, 6;

und man sieht daher, daß jedes Kohlenstoffatom mit den beiden anderen, mit welchen es zusammenstößt, gleich oft zusammenprallt, also zu seinen beiden Nachbarn genau in derselben Beziehung steht. Die gewöhnliche Benzolformel drückt natürlich nur die in Einer Zeiteinheit erfolgenden Stöße, also die eine Phase, aus, und so ist man zu der Ansicht verleitet worden, Biderivate mit den Stellungen 1, 2, und 1, 6, müßten nothwendig verschieden sein. Wenn die eben mitgetheilte Vorstellung oder eine ihr ähnliche für richtig gehalten werden darf, so folgt daraus, daß diese Verschiedenheit nur eine scheinbare, aber keine wirkliche ist."

Das *Benzol* C^6H^6 läßt sich aus den in ihm enthaltenen Elementen aufbauen. Es entsteht nämlich durch Erhitzen des Acetylens C^2H^2, welches sich seinerseits beim Durchschlagen des elektrischen Flammenbogens zwischen Kohlenspitzen durch Wasserstoff bildet:

```
                              H
      CH                      C
     //                     // \
   HC     CH              HC    CH
          |||      =       |    ||
   HC     CH              HC    CH
     \\                     \\ /
      CH                      C
                              H
3 Moleküle Acetylen.        Benzol.
```

In dem Benzol lassen sich nun die sechs Wasserstoffatome theilweise oder alle durch gleichwerthige Elementatome oder Atomgruppen vertreten. Kekulé (*Ann. Pharm.* 1866, 137, 158 u. 159) betrachtet das Benzol als eine geschlossene Kette, die aus sechs Kohlenstoffatomen besteht, welche sich abwechselnd durch je eine und je 2 Verwandtschaftseinheiten vereinigt haben. Dabei liegt die mit allen seitherigen Erfahrungen in Einklang stehende Auffassung am nächsten, wonach die sechs Wasserstoffatome des Benzols oder die von ihnen eingenommenen Plätze, völlig gleichwerthig sind. Es kann dann die Ursache der Verschiedenheit aller isomeren Modificationen, die man für viele Substitutionsderivate des Benzols beobachtet hat und noch beobachten wird, nur in der Verschiedenheit der relativen Stellung gesucht werden, welche die Elemente oder Seitenketten einnehmen, die den Wasserstoff des Benzols ersetzen. Die sechs Kohlenstoffatome des Benzols, unter einander in völlig symmetrischer Weise verbunden, bilden einen völlig symmetrischen Ring; die sechs Wasserstoffatome sind dann nicht nur in Bezug auf den Kohlenstoff völlig symmetrisch gestellt, sondern sie nehmen auch im Atomsystem, im Molekül, völlig analoge Plätze ein, sie sind gleichwerthig. Man kann das Benzol durch ein Sechseck darstellen, dessen sechs Ecken durch Wasserstoffatome gebildet sind:



Diese Gleichheit der durch einmalige Substitution erhaltenen Benzolabkömmlinge, welche also an Stelle von einem Wasserstoffatom die nämliche Atomgruppe enthalten, hat sich trotz der verschiedenartigsten Darstellungsmethoden ergeben. So hat man durch Nitrirung des nämlichen Monobrombenzols H^5C^6Br zwei verschiedene Monobromnitrobenzole $H^5C^6\begin{cases}Br\\NO^2\end{cases}$ dargestellt, welche mithin die Nitrogruppe an verschiedenen Stellen ent-

halten müssen. Durch Ersetzung der Nitrogruppe NO^2 durch die Amidogruppe NH^2 entstehen hieraus zwei ebenfalls verschiedene Monobromaniline. Führt man aber in diese letzteren statt des Broms wieder Wasserstoff ein, so entsteht aus beiden ganz das nämliche Anilin $H^5C^6NH^2$, und zwar dasselbe, welches gewöhnlich durch unmittelbare Nitrirung und Amidirung des Benzols dargestellt wird. [HÜBNER u. ALSBERG (*Ann. Pharm.* 1870, 156, 311).] Ferner giebt das aus Monobrombenzol erhaltene Monobrombenzolsulfochlorid $H^4C^6\begin{cases}Br\\SO^2Cl\end{cases}$ das nämliche Benzolsulfhydrat H^5C^6SH, welches auch aus dem Benzolsulfochlorid $H^5C^6(SO^2Cl)$ erhalten wird (*a. a. O.* 325).

Dem gemäß können isomere Benzolabkömmlinge nicht entstehen, wenn ein einwerthiges Radikal A^I ein Wasserstoffatom einmal vertritt, da es gleichbedeutend ist, ob es unter den sechs ganz gleichwerthigen Plätzen die Stelle 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 einnimmt, ebenso wie es für die folgenden Betrachtungen ganz gleichgültig ist, an welcher Stelle man mit der Nummerirung der Plätze beginnt.

Es giebt daher nur eine Modification von Verbindungen $C^6H^5A^I$. Man kennt nur je ein Monochlorbenzol H^5C^6Cl, Monobrombenzol H^5C^6Br, Monojodbenzol H^5C^6J, Monofluorbenzol H^5C^6Fl; nur ein Mononitrobenzol $H^5C^6NO^2$; nur ein Anilin oder Amidobenzol $H^5C^6NH^2$; nur ein Phenol oder Hydroxylbenzol, auch Carbolsäure oder Phenylalkohol genannt, H^5C^6OH; nur ein Monomethylbenzol oder Toluol $H^5C^6CH^3$; nur eine Benzoesäure oder Phenylameisensäure $H^5C^6(OCOH)$ u. s. f.

Vertritt dasselbe einwerthige, elementare oder zusammengesetzte Atom A^I zweimal je ein Atom Wasserstoff des Benzols, so kann es die Stellungen 1, 2; 1, 3; 1, 4; 1, 5; 1, 6 haben (S. 155). Die Stellungen 1, 2 und 1, 6, sowie 1, 3 und 1, 5 werden als identisch betrachtet, wiewohl z. B. bei 1, 2 die beiden Kohlenstoffatome, woran sich die beiden R^I anlagern, unter einander durch doppelte Bindung, bei 1, 6 nur durch einfache Bindung vereinigt sind, bei sonst ganz gleicher Stellung der beiden Kohlenstoffatome. Man befindet sich hierbei in vollkommener Uebereinstimmung mit den bis jetzt vorliegenden Thatsachen, wonach es auf die Eigenschaften einer Verbindung keinen nachweisbaren Einfluß ausübt, ob die Seitenketten in ihr die Stellung 1, 2 oder 1, 6 besitzen. — Vergl. V. MEYER (*Ann. Pharm.* 1870, 294) und oben KEKULÉ, S. 152 bis 154.

Es sind demnach drei isomere Verbindungen der Formel $C^6H^4A^I{}_2$ *möglich.* So kennt man 3 isomere Verbindungen der Formel $H^4C^6(OCOH)^2$: 1. die Phtalsäure, 2. die Isophtalsäure, 3. die Terephtalsäure; 3 isomere Verbindungen der Formel $H^4C^6(OH)^2$: 1. das Hydrochinon, 2. das Brenzcatechin, 3. das Resorcin; 3 isomere Verbindungen der Formel $H^4C^6(CH^3)^2$: 1. das Orthoxylol, 2. das Isoxylol, 3. das Methyltoluol.

Sind die beiden Elementatome oder Seitenketten R^I verschieden, so wird die Anzahl der möglichen Modificationen dadurch nicht größer, denn das Umkehren der Ordnung, z. B. 1, 3 in 3, 1, hat keinen Einfluß. *Es sind demnach ebenfalls drei isomere Verbindungen der Formel* $C^6H^4A^IB^I$ *möglich.* So kennt man 3 isomere Verbindungen der Formel $H^4C^6\begin{cases}OH\\(OCOH)\end{cases}$: 1. die Salicylsäure, 2. die Oxybenzoesäure, 3. die Paraoxybenzoesäure.

3 isomere Verbindungen der Formel $H^4C^6\begin{cases}Cl\\(OCOH)\end{cases}$: 1. die Chlorsalylsäure, 2. die Chlorbenzoesäure, 3. die Chlordracylsäure; 3 isomere Verbindungen der Formel $H^4C^6\begin{cases}NH^2\\(OCOH)\end{cases}$: 1. die Anthranilsäure, 2. die Amidobenzoesäure, 3. die Amidodracylsäure; 3 verschiedene Monojodphenole $H^4C^6\begin{cases}J\\OH\end{cases}$; 3 verschiedene Mononitrotoluole $H^4C^6\begin{cases}NO^2\\CH^3\end{cases}$.

Tritt dasselbe einwerthige Radikal R' dreimal an die Stelle von je ein Atom Wasserstoff, so kann es folgende Stellungen einnehmen: 1, 2, 3; 1, 2, 4; 1, 2, 5; 1, 2, 6; 2, 3, 4; 2, 3, 5; 2, 3, 6; 3, 4, 5; 3, 4, 6; 4, 5, 6; 1, 3, 4; 1, 3, 5; 1, 3, 6; 2, 4, 5; 2, 4, 6; 3, 5, 6; 1, 4, 5; 1, 4, 6; 2, 5, 6. Diese verschiedenen Stellungen sind aber nur dreierlei Art: 1. 1, 2, 3 = 1, 2, 6; 2, 3, 4; 3, 4, 5; 4, 5, 6;

2. 1, 2, 4 = 1, 2, 5; 2, 3, 5; 2, 3, 6; 3, 4, 6; 1, 3, 4; 1, 3, 6; 2, 4, 5; 3, 5, 6; 1, 4, 5; 1, 4, 6; 2, 5, 6;

3. 1, 3, 5 = 2, 4, 6.

Es ist nämlich wegen der Gleichartigkeit der sechs Verwandtschaftseinheiten an sich und ihrer relativen Stellung einerlei, wo man zu zählen beginnt und nach welcher Richtung hin man zählt. Es begreift 1, 2, 3 alle diejenigen Stellungen in sich, in welchen die drei A unmittelbar neben einander befindliche Ecken einnehmen; 1, 2, 4 begreift alle diejenigen Stellungen in sich, in welchen 2 A unmittelbar benachbart sind und das dritte A nach der einen Seite hin durch eine zwischenliegende Ecke, nach der anderen Seite hin durch zwei, getrennt ist; 1, 3, 5 bezeichnet diejenigen Anordnungen, bei welchen alle 3 A getrennt sind durch zwischenliegende Ecken.

Es sind daher drei isomere Verbindungen der Formel $C^6H^3R'^3$ *möglich.* Doch fehlt es noch an der durchgehenden Darstellung solcher isomerer Körper. Von der Formel $H^3C^6(CH^3)^3$ kennt man zwei verschiedene Verbindungen, das Pseudocumol und das Mesitylen.

Sind die drei R' alle oder theilweise verschieden, so vermehrt sich noch die Zahl der möglichen Isomerien, weil auch die Reihenfolge der ersetzenden Elementatome oder Atomgruppen von Einfluß sein kann. Da jedoch für die betreffenden Ergebnisse der Speculation sich entsprechende thatsächliche Belege noch nicht ausreichend beibringen lassen, so soll auf dieselben nicht näher eingegangen werden.

Von der Formel $C^6H^2A^4$ *sind drei isomere Verbindungen möglich,* welche durch die Stellungen 1, 2, 3, 4; 1, 2, 3, 5; 1, 2, 4, 5 bezeichnet sind, in denen die beiden Wasserstoffatome dieselben räumlichen Beziehungen zeigen, wie in den Verbindungen der Formel $C^6H^4A^2$ die beiden Radikale A.

Sind die ersetzenden Radikale alle oder theilweise verschieden, so vervielfältigt sich noch die Zahl der möglichen Isomerien durch die Versetzungen der Radikale unter einander.

Von der Formel C^6HA^5 *ist nur eine Verbindung möglich,* wenn die A alle gleichartig sind, und eine größere Zahl, wenn dieselben alle oder theilweise verschieden sind.

Ebenso ist von der Formel C^6A^6 *nur eine Verbindung möglich.* Man kennt ja auch nur ein Benzol C^6H^6, ebenfalls nur ein Hexachlorbenzol C^6Cl^6. Die mögliche Zahl der Isomerien bei Verschiedenheit der ersetzenden Radikale ergiebt sich theilweise durch Wiederholung von seither schon angestellten Betrachtungen.

Was nun die nähere Bestimmung der *relativen Stellung* der den Wasserstoff des Benzols ersetzenden Elementatome oder Atomgruppen, die Bestimmung des chemischen Orts derselben in den Benzolabkömmlingen anlangt, so bietet dieselbe jedenfalls größere Unsicherheit als die seitherigen Betrachtungen, da man betreffende Schlüsse aus geeignet erscheinenden Thatsachen nicht ziehen kann, ohne weitergehende Annahmen mit hereinzunehmen. Nachfolgend sollen einige Betrachtungen dargelegt werden, auf welche gestützt, man sich für berechtigt erachtet hat, ein Urtheil über die Stellung der Radikale an dem Benzolkern abzugeben und den nachstehend in Horizontalreihen aufgeführten isomeren Verbindungen die Constitution beizulegen, welche durch die den Verticalreihen überschriebene Stellung der Radikale bezeichnet ist.

Dieser Tabelle einer kleineren Anzahl von Benzolabkömmlingen, mit deren Hilfe zunächst nur die als maßgebend betrachteten Gesichtspuncte veranschaulicht werden sollen, wird dann später (S. 165) eine umfassende Zusammenstellung der zweifach-substituirten Benzole, der Biderivate des Benzols, folgen, nach den drei Reihen, welchen sie angehören.

Biderivate des Benzols

nach V. Meyer (*Ann. Pharm.* 1870, 156, 300).

Formel.	1, 2-Reihe.	1, 3-Reihe.	1, 4-Reihe.
$H^4C^6\begin{cases}(OCOH)\\OH\end{cases}$	Salicylsäure	Oxybenzoesäure	Paraoxybenzoesäure
$H^4C^6\begin{cases}(OCOH)\\Cl\end{cases}$	Chlorsalylsäure	1, 3-Chlorbenzoesäure	Chlordracylsäure
$H^4C^6\begin{cases}(OCOH)\\NH^2\end{cases}$	Anthranilsäure	Amidobenzoesäure	Amidodracylsäure
$H^4C^6(CH^3)^2$	1, 2-Xylol	Isoxylol	1, 4-Xylol
$H^4C^6(OCOH)^2$	Phtalsäure	Isophtalsäure	Terephtalsäure
$H^4C^6(OH)^2$	Hydrochinon	Brenzcatechin	Resorcin
$H^4C^6\begin{cases}OH\\J\end{cases}$	1, 2-Jodphenol	1, 3-Jodphenol	1, 4-Jodphenol
$H^4C^6\begin{cases}CH^3\\NO^2\end{cases}$	1, 2-Nitrotoluol	1, 3-Nitrotoluol	1, 4-Nitrotoluol
$H^4C^6\begin{cases}CH^3\\Cl\end{cases}$		1, 3-Chlortoluol	1, 4-Chlortoluol
$H^4C^6\begin{cases}NH^2\\J\end{cases}$	1, 2-Jodanilin		Parajodanilin
$H^4C^6(NH^2)^2$	β-Phenylendiamin		α-Phenylendiamin
u. s. w.	u. s. w.	u. s. w.	u. s. w.

Bei Austritt von drei Molekülen Wasser aus drei Molekülen Aceton

$$\begin{matrix}CH^3\\|\\CO\\|\\CH^3\end{matrix}$$

vereinigen sich die drei Reste $H\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-CH^3$ zu Mesitylen:

```
                CH³                          CH³
               /                              |
            OC                                C
           /                                 // \
       H²C                                 HC    CH
   H²C           CH³   = 3H²O +           |     ||
                                       H³C-C     C-CH³
     \            |                         \\  /
      OC          CO                          C
        \         |                           H
         H²C     CH³                      Mesitylen.
```

Man bekommt so ein Benzol, in welches drei Methyle symmetrisch eingefügt sind [BAEYER (*Ann. Pharm.* 1866, 140, 306)]. Die Methylgruppen nehmen also die Plätze 1, 3, 5 ein. Durch Oxydation erhält man aus dem Mesitylen die Mesitylensäure $H^3C^6\begin{cases}(OCOH)\\(CH^3)^2\end{cases}$, welche mit Kalk destillirt ein Dimethylbenzol $H^4C^6(CH^3)^2$, das Isoxylol liefert, in welchem also gemäß seiner Entstehungsweise die beiden Methylgruppen die Stellung 1, 3 inne haben. In diesem Isoxylol gehen nun bei der Oxydation durch Chromsäure die beiden Methyle CH^3 in Carboxyle OCOH über und es entsteht die Isophtalsäure $H^4C^2(OCOH)^2$, in welcher sonach den beiden Carboxylen ebenfalls die Stellung 1, 3 zukommt. Isophtalsäure entsteht aber auch durch Schmelzen des Kaliumsalzes der Sulfobenzoesäure mit Kaliumformiat:

$$H^4C^4\begin{cases}SO^3K\\OCOK\end{cases} + OHCOK = KHSO^3 + H^4C^6(OCOK)^2.$$

Es haben mithin auch in der Sulfobenzoesäure die beiden Seitenketten SO^3H und OCOH die Stellung 1, 3. Da nun die Sulfobenzoesäure durch Schmelzen mit Aetzkali in Oxybenzoesäure $H^4C^6\begin{cases}OH\\OCOH\end{cases}$ übergeht, so nehmen auch in dieser die beiden Radikale die Stellung 1, 3 ein.

Die Phtalsäure $H^4C^6(OCOH)^2$ entsteht durch Oxydation des Naphtalins, dem man die Constitutionsformel

```
         H     H
         C     C
       //  \  /  \\
     HC     C     CH
     |      ||     |
     HC     C     CH
       \\  / \   //
         C     C
         H     H
```

giebt (s. Naphtalin S. 179). Demnach müssen die beiden Carboxylgruppen der Phtalsäure benachbart sein, d. h. die Stellung 1, 2 einnehmen [GRAEBE (*Ann. Pharm.* 1869, 149, 26)]. Für diese Constitution der Phtalsäure spricht auch noch die Thatsache, daß die Phtalsäure leicht ein Anhydrid $H^4C^6\begin{cases}-(C{=}O)\\-(C{=}O)\end{cases}\!\!>O$ liefert, aus Isophtalsäure und Terephtalsäure dagegen das entsprechende Derivat nicht erhalten werden konnte. Diese Thatsache erklärt sich ungezwungen nach der Kekulé'schen Formel, da diese nur in der Phtalsäure eine benachbarte Stellung der Carboxyle annimmt. Nach der prismatischen Formel (S. 151, Fig. 7) ist es nicht zu verstehen, warum Phtalsäure und Terephtalsäure in dieser Beziehung sich vollkommen verschieden

verhalten, während in beiden die Carboxyle mit direct zusammenhängenden Kohlenstoffatomen verbunden sind [Graebe (*Deutsche Ges. Ber.* 1871, 503)]. Daß die Anhydridbildung in dem Molekül der Säure selbst stattfindet und nicht etwa die Formel des Anhydrids zu verdoppeln ist, geht aus der zu 5·32 gefundenen [Graebe (*daselbst* 1872, 16)] Dampfdichte des Phtalsäureanhydrids hervor, indem die obige Formel 5·12 verlangt.

Da nach den vorausgegangenen Betrachtungen die beiden Carboxyle in der Phtalsäure die Stellung 1, 2, in der Isophtalsäure die Stellung 1, 3 einnehmen, so bleibt für die mit diesen isomere Terephtalsäure die Stellung 1, 4 übrig. Hierdurch ist die Constitution der drei isomeren Benzolbicarbonsäuren $H^4C^6(OCOH)^2$, der Phtalsäure, der Isophtalsäure und der Terephtalsäure aufgeklärt.

Es kann nun die Terephtalsäure aus dem Monobromtoluol $H^4C^6Br(CH^3)$ erhalten werden und letzteres liefert bei der Oxydation Parabrombenzoesäure. Die Verbindungen der sogenannten Parareihe, welche sich von der Benzoesäure $H^5C^6(OCOH)$ und von dem Toluol $H^5C^6(CH^3)$ ableitet, haben mithin die Stellung 1, 4 [Graebe (*Ann. Pharm.* 1869, 27)].

Diese Constitution der Parareihe wird weiterhin noch bestätigt durch folgende thatsächliche Beziehungen [Hübner u. Petermann (*Ann. Pharm.* 1869, 149, 129)]. Durch Behandeln von Benzoesäure mit Brom bildete sich nur eine Monobrombenzoesäure, welche der Oxybenzoesäure entspricht und in der also die ersetzenden Atome die Stellung 1, 3 einnehmen. Bei der Nitrirung lieferte diese 1, 3-Monobrombenzoesäure zwei wohl unterschiedene isomere Monobromnitrobenzoesäuren, die ihrerseits bei der Umwandlung der Nitrogruppe NO^2 in die Amidogruppe zwei ebenfalls verschiedene isomere Monobromamidobenzoesäuren, aber bei der weiteren Herausnahme des Broms unter Ersatz durch Wasserstoff die nämliche Monoamidobenzoesäure liefern, welche vollständig gleich mit der Anthranilsäure aus Indig ist und wie diese beim Ersatz der Amidogruppe NH^2 durch Hydroxyl in Salicylsäure übergeht.

Die erwähnten Beziehungen lassen sich, da nach obigen Erörterungen der Oxybenzoesäure die Stellung 1, 3 zukommt, nur durch folgende Structurformeln ausdrücken [wie Ladenburg (*Deutsche Ges. Ber.* 1869, 141) zuerst angedeutet hat], aus welchen sich zugleich die Identität der Stellungen 1, 2 und 1, 6 ergiebt:

```
    OCOH.                  OCOH                          OCOH
     |                      |                             |
     C                      C                             C
   //  \                  //  \                         //  \
 HC     CH     liefert  HC     CH   überführbar in    HC     CH
  |     ||               |     ||                      |     ||
 HC     CH              BrC    CH                     OHC    CH
   \\  /                  \\  /                         \\  /
     C                      C                             C
     H                      H                             |
                                                          H
 Benzoesäure.        Monobrombenzoesäure.            Oxybenzoesäure.
```

Indem nun bei der Nitrirung der Monobrombenzoesäure die Nitrogruppe in verschiedenen Molekülen zwei verschiedene Wasserstoffatome ersetzt, welche dem Brom gegenüber ungleichwerthig liegen, entstehen zwei ver-

schiedene Monobromnitrobenzoesäuren, aus welchen sich zwei in gleicher Weise verschiedene Monoamidobenzoesäuren ableiten:

OCOH	OCOH	OCOH	OCOH
C	C	C	C
O^2N-C CH	HC $CHNO^2$	H^2N-C CH	HC C-NH^2
BrC CH	BrC CH	BrC CH	BrC CH
C	C	C	C
H	H	H	H

2 isomere Monobromnitrobenzoesäuren. — 2 isomere Monobromamidobenzoesäuren.

Durch Ersatz des Broms durch Wasserstoff in den beiden Monobromamidobenzoesäuren entstehen zwei identische und somit die Gleichheit der Stellungen 1, 2 und 1, 6 erweisende Monoamidobenzoesäuren, welche beim Eintritt von Hydroxyl OH für die Amidogruppe NH^2 ebenfalls zwei identische Säuren, nämlich Salicylsäure, liefern:

OCOH	OCOH	OCOH	OCOH
C	C	C	C
H^2N-C CH	HC C-NH^2	HO-C CH	HC C-OH
HC CH	HC CH	HC CH	HC CH
C	C	C	C
H	H	H	H

2 identische Amidobenzoesäuren, vollständig gleich der Anthranilsäure. — 2 identische 1, 2- u. 1, 6-Oxybenzoesäuren, vollständig gleich der Salicylsäure.

Die eben erörterten Verhältnisse bestätigen somit für die Paramonobrombenzoesäure und für die daraus sich ableitende Paraoxybenzoesäure, überhaupt für die Para-Abkömmlinge der Benzoesäure und des ihr entsprechenden Toluols, die Stellung 1, 4, welche auch schon aus anderweitigen Thatsachen gefolgert wurde.

Zugleich ergiebt sich aus denselben für die Anthranilsäure wie für die Salicylsäure die Stellung 1, 2. Für die Salicylsäure wird diese Constitution auch dadurch wahrscheinlich, daß sie, aber nicht ihre Isomeren, sich leicht in Wasser und ihr Anhydrid $H^4C^6\left\{\begin{matrix}O>\\CO\end{matrix}\right.O$ spaltet, welche Erscheinung durch eine benachbarte Stellung der beiden Seitenketten sich am leichtesten erklärt. Da außerdem von den Isomeren der Salicylsäure der Oxybenzoesäure (vergl. S. 159) die Stellung 1, 3, der Paraoxybenzoesäure (vergl. S. 160) die Stellung 1, 4 zukommt, so bleibt ohnehin für sie selbst nur noch die Stellung 1, 2; es führen somit bezüglich der Constitution der Salicylsäure ganz verschiedenartige Gesichtspuncte übereinstimmend zu demselben Ergebniß.

Auch für die Para-Benzolabkömmlinge, welche nur sechs Kohlenstoffatome enthalten, die Parasubstitutionsproducte des Phenols u. s. w. ist die Stellung 1, 4 auszusprechen [V. MEYER (*Ann. Pharm.* 1870, 156, 268)]. Es

liefern nämlich nach Versuchen von W. IRELAN jun. (*J. B.* 1869, 617) und von GARRICK (*J. B.* 1869, 394) sowohl die Brombenzolsulfosäure $H^4C^6\begin{cases}Br\\SO^3H\end{cases}$ als auch die Benzoldisulfosäure beim Destilliren mit Cyankalium und Zersetzen des Products mit Kali Terephtalsäure, während sie beim Schmelzen mit Kali Resorcin liefern. Es ergiebt sich hieraus, daß das Resorcin und demnach überhaupt die Parasubstitutionsproducte des Phenols, gleich denen der Benzoesäure, die gleiche Stellung wie die Terephtalsäure (S. 160), also 1, 4 besitzen müssen.

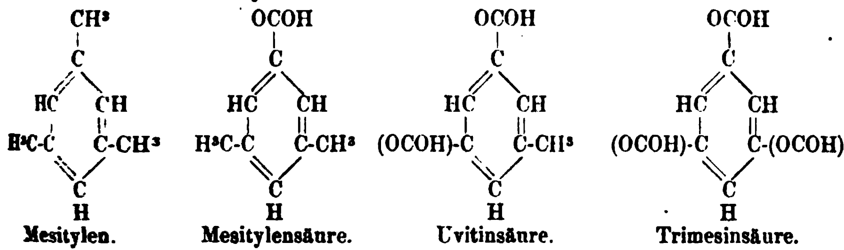
Auf die Constitution des Hydrochinons $H^4C^6(OH)^2$ läßt folgendes Verhalten desselben schließen. Das Hydrochinon geht durch Oxydation in Chinon über und wird durch Wiederaufnahme von Wasserstoff leicht wieder aus diesem zurückgebildet. Für das Chinon $H^4C^6(O^2)''$ ist aber nach dessen Verhalten eine wechselseitige Bindung der beiden Sauerstoffatome bei einer benachbarten Stellung derselben anzunehmen. Demgemäß kommt auch den Hydroxylen des Hydrochinons die Stellung 1, 2 zu. Schmilzt man nun Orthojodphenol $H^4C^6\begin{cases}J\\OH\end{cases}$ mit Aetzkali, so tauscht es sein Jod gegen Hydroxyl aus und es entsteht Hydrochinon; folglich besitzt auch das Orthojodphenol die Stellung 1, 2.

Die Sulfobenzoesäure, welche beim Schmelzen mit Kali nur Oxybenzoesäure liefert, giebt nach Versuchen von V. MEYER (*Ann. Pharm.* 1870, 275; Derselbe hat auch daselbst die mitgetheilten Folgerungen gezogen) durch Zusammenschmelzen mit Natriumformiat Isophtalsäure, welcher unzweifelhaft die Stellung 1, 3 zukommt. Diese Synthese beweist, daß die Sulfobenzoesäure $H^4C^6\begin{cases}OCOH\\SO^3H\end{cases}$ und folglich auch alle sogenannte Ortho-Derivate der Benzoesäure, wie Orthochlor-, Orthobrom-, Orthonitro-, Orthoamido-, Diazo-, Oxy- u. s. w. Benzoesäure, die Stellung der Isophtalsäure 1, 3 besitzen, und daß demnach der Salicylreihe die Stellung 1, 2 zukommt. Für Letzteres sprechen auch schon die mitgetheilten Beziehungen der Salicylsäure und Anthranilsäure in letzter Linie zu der Monobrombenzoesäure und Oxybenzoesäure und zunächst zu den sich daraus ableitenden isomeren Monobromnitro- und Monobromamidobenzoesäuren (S. 161).

Eine Anzahl von Körpern, welche bislang als Orthoverbindungen angesehen wurden, gehört also nicht der 1, 2-Reihe, sondern der 1, 3-Reihe an, wie dies unter Berücksichtigung der seither erörterten Gründe die Zusammenstellung auf S. 165 zum Ausdruck bringt. Diese Ansicht wird dadurch wesentlich unterstützt und gewinnt an Wahrscheinlichkeit, daß sich bei ihrer consequenten Durchführung einige gesetzmäßige Beziehungen [FITTIG (*Zeitschr. Chem.* 1871, 179)] ergeben, welche seither durch die unrichtige Auffassung der einzelnen Verbindungen verdunkelt wurden. Die wichtigste davon scheint die zu sein, daß alle 1, 2-Verbindungen beim Behandeln mit Kaliumchromat und Schwefelsäure nicht die für die 1, 3- und die 1, 4-Verbindungen charakteristischen Oxydationsproducte liefern, sondern ganz zerstört werden. So das Orthotoluol $H^4C^6\begin{cases}CH^3 \ (1)\\CH^3 \ (2)\end{cases}$ und die Ortho-

toluylsäure $H^4C^6\begin{cases}(OCOH) & (1)\\CH^3 & (2)\end{cases}$. Ebenso unterscheidet sich die Phtalsäure $H^4C^6\begin{cases}(OCOH) & (1)\\(OCOH) & (2)\end{cases}$ durch ihre große Unbeständigkeit beim Behandeln mit diesem Oxydationsgemisch wesentlich von den isomeren Säuren. Dieselbe Eigenschaft ist von Kraut (*Ann. Pharm.* 1869; 150, 9) bei der Salicylsäure $H^4C^6\begin{cases}(OCOH) & (1)\\(OH) & (2)\end{cases}$ beobachtet worden. Auch die Orthosubstitutionsproducte des Toluols, das Orthochlortoluol $H^4C^6\begin{cases}CH^3 & (1)\\Cl & (2)\end{cases}$, das Orthojodtoluol $H^4C^6\begin{cases}CH^3 & (1)\\J & (2)\end{cases}$ und das Ortho-Nitrotoluol $H^4C^6\begin{cases}CH^3 & (1)\\NO^2 & (2)\end{cases}$ liefern nach Beilstein beim Behandeln mit Kaliumchromat und Schwefelsäure keine substituirten Benzoesäuren, sondern werden verbrannt.

Zur Beurtheilung der *Constitution einiger Triderivate des Benzols* hat man ebenfalls Anhaltspuncte. Nach der Entstehungsweise des Mesitylens $H^3C^6(CH^3)^3$ kommt den drei Methylgruppen desselben die Stellung 1,3,5 zu. Gleiche Stellung der Seitenketten darf man demnach der Mesitylensäure, der Uvitinsäure nnd der Trimesinsäure zuschreiben, welche durch Oxydation von einem, von zwei und von drei Methylen zu Carboxylen sich aus dem Mesitylen ableiten.



Mesitylen. Mesitylensäure. Uvitinsäure. Trimesinsäure.

Durch Behandlung des festen 1,4-Nitrotoluols mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine Nitrotoluolsulfosäure von der Constitution:

$$H^3C^6\begin{cases}CH^3 & (1)\\SO^3H & (2).\\NO^2 & (4)\end{cases}$$

Denn durch Ueberführung in die Amidosäure, und dieser in die Diazoverbindung, in welch letzterer die Stickstoffgruppe eliminirt und durch Wasserstoff ersetzt wurde, wobei auch der Schwefelsäurerest SO^3H durch Hydroxyl OH vertreten wurde, entstand ein flüssiges Kresol $H^4C^6\begin{cases}CH^3\\OH\end{cases}$, in welchem durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd die Oxydation des Methyls zu Carboxyl bewirkt wurde, wodurch Salicylsäure entstand. Da in dieser die Seitenketten die Stellung 1,2 inne haben, so kommt die nämliche Stellung auch dem Methyl CH^3 und dem Schwefelsäurerest SO^3H in der Nitrotoluolsulfosäure und dieser demnach die obige Constitution zu. Die gleiche Stellung der Seitenketten hat folglich auch die Amidotoluolsulfosäure $H^3C^6\begin{cases}CH^3 & (1)\\SO^3H & (2).\\NH^2 & (4)\end{cases}$ Die aus der letzteren entstehende Diazoverbindung liefert nun beim Kochen mit Wasser unter Stickstoffaustritt eine Kresol-

sulfosäure $H^3C^6\left\{\begin{matrix}CH^3 & (1)\\ SO^3H & (2)\\ OH & (4)\end{matrix}\right.$, aus der man durch Schmelzen mit Kaliumhydroxy indem gleichzeitig der Schwefelsäurerest durch Hydroxyl vertreten u die Methylgruppe unter Wasserstoffentwicklung zu Carboxyl oxydirt wi eine Dioxybenzoesäure $H^3C^6\left\{\begin{matrix}OCOH & (1)\\ OH & (2)\\ OH & (4)\end{matrix}\right.$ erhält [MAX ASCHER (*Ann. Pharm.* 187 161, 7)]. Ueber die gemeinsame Constitution und die genetischen Bezi hungen geben sonach folgende schematische Formeln einen Ueberblick:

```
     CH³              CH³              CH³             OCOH
      |                |                |                |
      C                C                C                C
    // \             // \             // \             // \
HO³S-C   CH     HO³S-C   CH     HO³S-C   CH        HO-C    CH
     |   ||          |   ||          |   ||            |   ||
    HC   CH         HC   CH         HC   CH           HC   CH
     \\ /             \\ /            \\ /              \\ /
      C                C                C                C
      |                |                |                |
     NO²              NH²              OH               OH
```

Nitrotoluolsulfosäure. Amidotoluolsulfosäure. Kresolsulfosäure. 1,2,4-Dioxybenzo säure.

Die mit der eben besprochenen Dioxybenzoesäure isomere Protocatechu säure $H^3C^6\left\{\begin{matrix}(OCOH)\\ (OH)^2\end{matrix}\right.$ kann sowohl aus Paraoxybenzoesäure $H^4C^6\left\{\begin{matrix}(OCOH) & (1\\ OH & (4\end{matrix}\right.$ als auch aus Oxybenzoesäure $H^4C^6\left\{\begin{matrix}(OCOH) & (1)\\ OH & (3)\end{matrix}\right.$ entstehen [BARTH (*Deutsch Ges. Ber.* 1871, 633)], indem die Sulfooxybenzoesäure $H^3C^6\left\{\begin{matrix}(OCOH) & (1)\\ OH & (3)\\ SO^3H & \end{matrix}\right.$, di Bromparaoxybenzoesäure $H^3C^6\left\{\begin{matrix}(OCOH) & (1)\\ OH & (4)\\ Br & \end{matrix}\right.$ u. d. Sulfoanissäure $H^3C^6\left\{\begin{matrix}(OCOH) & (1\\ OCH^3 & (4\\ SO^3H & \end{matrix}\right.$ mit Kaliumhydroxyd geschmolzen werden. Die Hydroxylgruppen müssen daher in der Protocatechusäure gegen die Carboxylgruppe dieselbe Stellung haben, wie in der Oxybenzoesäure und wie in der Paraoxybenzoesäure. Da nun die Oxybenzoesäure die Stellung 1, 3, die Paraoxybenzoesäure die Stellung 1, 4 besitzt, so muß die Protocatechusäure die Stellung 1, 3, 4 haben, wenn 1 den von Carboxyl eingenommenen Platz bezeichnet [V. MEYER (*Ann. Pharm.* 1870, 156, 296)]. Man hat demnach für die Protocatechusäure und die erwähnten Abkömmlinge der Oxy- und Paraoxybenzoesäure, aus welchen sich dieselbe ihrerseits ableitet, folgende schematische Constitutionsformeln, wodurch zugleich der Unterschied der Protocatechusäure und der obigen Dioxybenzoesäure dargestellt ist:

```
    OCOH             OCOH             OCOH             OCOH
      |                |                |                |
      C                C                C                C
    // \             // \             // \             // \
   HC   CH          HC   CH          HC   CH          HC   CH
    |   ||           |   ||           |   ||           |   ||
 HO-C   CH        HO-C   CH        Br-C   CH     HO³S-C   CH
     \\ /             \\ /             \\ /             \\ /
      C                C                C                C
      |                |                |                |
     OH              SO³H              OH              OCH³
```

Protocatechusäure. Sulfooxybenzoesäure. Brom-paraoxybenzoesäure. Sulfanissäure.

Betrachtungen und Untersuchungen der vorerwähnten Art haben dahin geführt, die Constitution der bis jetzt dargestellten zweifach-substituirten Benzole so aufzufassen, wie dies die nachfolgende Zusammenstellung von E. ADOR u. V. MEYER (*Ann. Pharm.* 1871, 159, 20) nach den drei Reihen ausdrückt.

Das System, nach welchem dieselben geordnet sind, wird beim Anblicke der Tabelle klar werden, so daß wenige Worte über dasselbe genügen. Alle erscheinen als Substitutionsproducte: 1. der *Benzoesäure*, 2. des *Toluols*, 3. des *Phenols*, 4. des *Anilins*, 5. der *Benzolsulfosäure*, 6. des *Chlor-*, 7. des *Brom-*, 8. des *Jod-* und 9. des *Nitrobenzols*, welchen die substituirenden Gruppen in der folgenden Ordnung zutreten: COOH, OH, Cl, Br, J, Fl, NO^2, NH^2, SO^3H, CH^3, selbstverständlich in der Art, daß jede Verbindung nur einmal angeführt wird. (So sind z. B. die Toluylsäuren, wie es nach der angeführten Reihenfolge der Fall sein muß, als methylirte Benzoesäure aufgeführt und können daher natürlich nicht mehr bei den Toluolderivaten als Carboxyltoluole genannt werden u. s. w.)

Die weniger allgemein bekannten Verbindungen sind durch Hinzufügung einer hervorragenden Eigenschaft oder Bildungsweise charakterisirt.

Weitere Abkömmlinge der einzelnen Glieder sind nicht mit angeführt; so sind z. B. die Azo-, Hydrazo-, Diazo-, Thihydro- (SH) u. s. w. Verbindungen nicht genannt, da diese natürlich in derselben Reihe stehen, wie die zugehörigen Nitro-, Amido- und Sulfoverbindungen, aus welchen sie dargestellt werden; desgleichen alle Abkömmlinge der zweifach-substituirten Benzole, bei welchen noch Substitution in der Seitenkette stattgefunden hat, wie $H^4C^6\begin{cases}CH^2OH\\OH\end{cases}$, $H^4C^6\begin{cases}CH^2OH\\CH^3\end{cases}$, $H^4C^6\begin{cases}CH^2OH\\CH^2OH\end{cases}$, $H^4C^6\begin{cases}CH^2OH\\COOH\end{cases}$ u. s. w., deren Zusammenhang mit anderen in der Tabelle aufgeführten Verbindungen ohne Weiteres klar ist. Endlich sind auch die Verbindungen, deren Seitenketten mehr als ein Kohlenstoffatom enthalten (Derivate des Aethyl-, Propyl-, Vinyl- u. s. w. Benzols), in der Zusammenstellung nicht berücksichtigt worden.

1, 2	1, 3	1, 4
Phtalsäure	Isophtalsäure	Terephtalsäure
Salicylsäure	Oxybenzoesäure	Paraoxybenzoesäure
Chlorsalylsäure	Chlorbenzoesäure (direct aus Benzoesäure)	Chlordracylsäure (aus Chlortoluol)
?	Brombenzoesäure (direct aus Benzoesäure)	Bromdracylsäure (aus Bromtoluol)
	1, 3-Jodbenzoesäure (ausDiazoamidobenzoesäure)	Joddracylsäure (aus Toluidin)
	Fluorbenzoesäure (ausDiazoamidobenzoesäure)	
	Nitrobenzoesäure (direct aus Benzoesäure)	Nitrodracylsäure (aus Nitrotoluol)
Anthranilsäure	Amidobenzoesäure	Amidodracylsäure
	Sulfobenzoesäure	
1, 2-Toluylsäure (FITTIG u. BIEBER, Schmelzpunct 102°, verbrennt bei der Oxydation)	Isotoluylsäure? (AHRENS, Schmelzpunct 90 bis 93°; WURTZ, Schmelzpunct 90°; TAWILDAROW, Schmelzpunct 85°)	1, 4-Toluylsäure (Schmelzpunct 175°, liefert Terephtalsäure)
1, 2-Kresol (aus 1, 2-Toluolsulfosäure, flüssig, liefert Salicylsäure)	1, 3-Kresol (aus Thymol, flüssig, liefert Oxybenzoesäure)	1, 4-Kresol (aus Steinkohlentheer, Toluidin u. s. w., fest, liefert Parabenzoesäure)
1, 2-Chlortoluol (BEILSTEIN u. KUHLBERG, aus 1, 2-Toluidin, verbrennt bei der Oxydation)	1, 3-Chlortoluol (WROBLEWSKY, liefert Chlorbenzoesäure)	1, 4-Chlortoluol (direct aus Toluol, liefert Chlordracylsäure)

1,2	1,3	1,4
	1,3-Bromtoluol (Wroblewsky, flüssig, liefert Brombenzoesäure)	1,4-Bromtoluol (direct aus Toluol, fest, liefert Bromdracylsäure)
Jodtoluol (aus Pseudotoluidin, vielleicht ein Gemenge von 1,2- und 1,3-Jodtoluol, liefert 1,3-Jodbenzoesäure)		1,4-Jodtoluol (aus Toluidin, liefert Joddracylsäure)
1,2-Nitrotoluol (direct aus Toluol, neben der 1,4-Verbindung, flüssig, verbrennt bei der Oxydation)	1,3-Nitrotoluol (Beilstein u. Kuhlberg, flüssig, liefert Nitrobenzoesäure)	1,4-Nitrotoluol (fest, liefert Nitrodracylsäure)
1,2-Toluidin (flüssig, Hauptbestandtheil des „Pseudotoluidins", aus dem vorigen Nitrotoluol)	1,3-Toluidin (Beilstein u. Kuhlberg, flüssig, aus dem vorigen Nitrotoluol)	1,4-Toluidin (fest, aus dem vorigen Nitrotoluol, das gewöhnliche Toluidin von Hofmann u. Muspratt)
1,2-Toluolsulfosäure (direct aus Toluol neben der 1,4-Verbindung, liefert Salicylsäure)		1,4-Toluolsulfosäure (direct a. Toluol, liefert Paraoxybenzoesäure)
1,2-Xylol (Fittig u. Bieber, liefert 1,2-Toluylsäure und verbrennt bei weiterer Oxydation)	Isoxylol (liefert Isophtalsäure)	Terexylol (liefert 1,4-Toluylsäure und Terephtalsäure)
Hydrochinon	Brenzcatechin	Resorcin
1,2-Chlorphenol (direct aus Phenol)	1,3-Chlorphenol (aus der Diazoverbindung des flüchtigen Nitrophenols)	?
	1,3-Bromphenol (direct aus Phenol)	1,4-Bromphenol (direct aus Phenol)
1,2-Jodphenol (direct aus Phenol, liefert Hydrochinon)	1,3-Jodphenol (direct neben der 1,2-Verbind., liefert Brenzcatechin)	1,4-Jodphenol (aus Dinitrobenzol, liefert Resorcin)
1,2-Nitrophenol (direct aus Phenol, *nicht* flüchtig)	1,3-Nitrophenol (direct aus Phenol, flüchtig)	?
1,2-Amidophenol (aus d. vorigen Nitrophenol, liefert Chinon)	1,3-Amidophenol (aus dem vorigen Nitrophenol)	
?	1,3-Phenolsulfosäure (aus Phenol und Schwefelsäure in der Kälte, liefert Brenzcatechin)	1,4-Phenolsulfosäure (aus Phenol und Schwefelsäure in der Hitze, liefert Resorcin)
Chloranilin (aus Acetanilid, wahrscheinlich 1,2)		1,4-Chloranilin (aus Dinitrobenzol)
1,2-Bromanilin (aus Acetanilid, liefert Benzidin)	1,3-Bromanilin (Hübner u. Alsberg, aus γ-Bromnitrobenzol)	1,4-Bromanilin (aus Dinitrobenzol)
1,2-Jodanilin (direct aus Anilin, liefert Hydrochinon)		1,4-Jodanilin (aus Dinitrobenzol)
1,2-Nitranilin (aus Acetanilid)	1,3-Nitranilin (aus γ-Bromnitrobenzol) *)	1,4-Nitranilin (aus Dinitrobenzol)

*) Walker u. Zincke (*Deutsche Ges. Ber.* 1872, 114).

1,2	1,3	1,4
1,2-Phenylendiamin (Hofmann, Schmelzp. 140°, aus dem vorigen Nitranilin, liefert Chinon)	1,3-Phenylendiamin (Griess, Schmelzpunct 99°, aus den Isodiamidobenzoesäuren)	1,4-Phenylendiamin (Hofmann, Schmelzpunct 63°, aus Dinitrobenzol)
Amidobenzolsulfosäure (aus Schmitt's u. Laurent's Nitrobenzolsulfosäure, Constitution unbekannt)		Sulfanilsäure (aus Anilin und Schwefelsäure, liefert Resorcin und Terephtalsäure)
		Chlorbenzolsulfosäure (liefert Resorcin)
1,2-Brombenzolsulfosäure (aus Benzolsulfosäure und Brom, scheint nach Garrick Hydrochinon zu liefern)		1,4-Brombenzolsulfosäure (aus Brombenzol und Schwefelsäure, liefert Resorcin und Terephtalsäure)
	Jodbenzolsulfosäure (Kekulé, Constitution unbekannt)	
	Nitrobenzolsulfosäuren (Constitution unbekannt, aus Nitrobenzol [Schmitt], aus Benzolsulfosäure [Laurent], aus benzolschwefliger Säure [Otto u. Ostrop])	
		Benzoldisulfosäure (liefert Resorcin und Terephtalsäure)
	Dichlorbenzol (fest, Constitution zweifelhaft)	
Chlorbrombenzol (vielleicht 1,2; aus den Diazoverbindungen des 1,2-Brom- und Chloranilins)		1,4-Chlorbrombenzol (flüssig, aus Dinitrobenzol)
Chlorjodbenzol (vielleicht 1,2; aus der Diazoverbindung des obigen Chloranilins)		
1,2-Chlornitrobenzol (Schmelzpunct 83°, aus der Diazoverbindung des 1,2-Nitranilins)	?	1,4-Chlornitrobenzol (Schmelzpunct 146°, aus Dinitrobenzol)
Flüssiges Dibrombenzol (Griess, Riese, Constitution unbekannt)		1,4-Dibrombenzol (fest, liefert Terephtalsäure)
Bromjodbenzol (aus 1,2-Jodanilin)		
1,2-Bromnitrobenzol (Schmelzpunct 125°, durch Nitrirung des Brombenzols, liefert 1,2-Bromanilin)	1,3-Bromnitrolbenzol (Schmelzpunct 37°, Hübner's u. Alsberg's γ-Verbindung, durch Nitrirung des Brombenzols neben der 1,2-Verbindung)	1,4-Bromnitrobenzol (Schmelzpunct 56°, aus Dinitrobenzol)
Dijodbenzol (Schmelzpunct 127°, vielleicht 1,2)		1,4-Dijodbenzol (Griess, Schmelzpunct 94°, aus Dinitrobenzol)
1,2-Nitrojodbenzol (Schmelzpunct 171·5°, aus Jodbenzol und aus 1,2-Nitranilin)	?	1,4-Nitrojodbenzol (Schmelzpunct 34°, aus Dinitrobenzol)
		Dinitrobenzol (liefert Resorcin)

Walker u. Zincke (*Deutsche Ges. Ber.* 1872, 117) machen darauf aufmerksam, daß das Dibrombenzol von V. Meyer, seiner Ueberführung in Terephtalsäure zufolge, mit dem Nitrobenzol in eine und dieselbe Reihe gerechnet werde, obgleich es aus dem Orthobromnitrobenzol durch die Griess'sche Reaction dargestellt worden ist und man durch dieselbe Reaction aus dem Dinitrobenzol ein anderes, das Parabromnitrobenzol, erhalten hat. Aehnliche und noch größere Widersprüche zeigten sich, wenn man auch die von V. v. Richter ausgeführten Umwandlungen von zweifach-substituirten Benzolen in Monoderivate der Benzoesäure mit in den Kreis der Betrachtung ziehe. Dieselben sind daher der Ansicht, daß alle Reactionen, bei denen Säuren gebildet werden, mit besonderer Vorsicht zu Ortsbestimmungen benutzt werden müßten.

Wenn auch in der vorstehend ausgeführten Weise das zu Grunde gelegte Benzolbild eine zweckmäßige Uebersicht gewährt über die bekannten Benzolabkömmlinge, deren Isomerien und sonstige Beziehungen, so ist doch immerhin nicht zu vergessen, daß dasselbe, wie schon einleitend bemerkt wurde, stark hypothetischer Natur ist und daß die am Benzol und seinen Abkömmlingen beobachteten Verhältnisse sich mehr oder weniger anschaulich auch aus anderen Benzolbildern ableiten lassen. Ferner stützen sich die betrachteten Ortsbestimmungen auf die Voraussetzung, daß bei Umwandlung der Seitenketten des Benzols deren relative Stellung nicht durch Umlagerungen geändert wird. Es mag diese Voraussetzung in vielen Fällen zutreffen, von vornherein läßt sich dies aber mit Sicherheit nicht erwarten. Selbst bei mäßigem Erwärmen kann mitunter eine Verbindung in eine damit isomere übergehen, wie folgende Versuche von Kekulé (*Deutsche Ges. Ber.* 1869, 331) zeigen: Ein Gemisch von Phenol mit Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, enthält anfangs fast ausschließlich und selbst nach Wochen vorzugsweise Phenolmetasulfosäure $H^4C^6\begin{cases}OH & (1)\\SO^3H & (3)\end{cases}$. Wird das Gemenge erwärmt, so nimmt der Gehalt an Phenolparasulfosäure $H^4C^6\begin{cases}OH & (1)\\SO^3H & (4)\end{cases}$ stets zu, und wenn man längere Zeit auf 100 bis 110° erhitzt, so ist schließlich nur Parasäure vorhanden. Diese Umwandlung in Parasäure zeigt auch reine, aus Salzen abgeschiedene Metasulfosäure schon beim Eindampfen im Wasserbade zum Theil, bei längerem Erhitzen vollständig.

Bei Annahme der vorstehend bezeichneten Constitution der aufgeführten Benzolabkömmlinge ergeben sich jedoch auch manche noch unaufgeklärte Widersprüche. So erhielt Barth (*Deutsche Ges. Ber.* 1871, 633) aus Protocatechusäure $H^3C^6\begin{cases}(OCOH) & (1)\\OH & (3)\\OH & (4)\end{cases}$ der verschiedensten Abstammung (aus Nelkenöl, aus Sulfanissäure, aus Chinasäure mit Brom) bei der Destillation für sich oder mit Bimsstein stets nur Brenzcatechin, $H^4C^6\begin{cases}OH & (1)\\OH & (3)\end{cases}$, während Hydrochinon $H^4C^6\begin{cases}OH & (1)\\OH & (2)\end{cases}$ zu erwarten ist, trotzdem daß Hydrochinon durch Destillation für sich oder mit Sand gemischt niemals eine Umsetzung in Brenzcatechin beobachten ließ.

Vorerwähnte und anderweitige Thatsachen deuten darauf hin, daß die beobachteten Umwandlungen der verschiedenen Benzolabkömmlinge in einander kein unzweifelhaftes Urtheil über deren relative Constitution zulassen. Wenn weiterhin die Richtigkeit des zu Grunde gelegten Benzolbilds

durchaus nicht erwiesen ist und die ihm entsprechende Anschauung über die Constitution des Benzolkerns auch aus physikalischen Gründen wenig wahrscheinlich wird, worauf gelegentlich der späteren Betrachtung der physikalischen Eigenschaften chemischer Verbindungen näher hingewiesen werden soll, so muß es trotzdem auch für die nachfolgenden Darlegungen beibehalten werden, sowohl einerseits in Ermangelung anderer in gleich umfassender Weise durchgeführter Anschauungen, welche an sich besser begründet und ebenso geeignet wären, die vielfachen Beziehungen der zahlreichen aromatischen Körper übersichtlich und einfach darzustellen, als auch andererseits in Ermangelung von Thatsachen, welche die Unrichtigkeit des gebrauchten Schemas für die Structur des Benzolkerns geradezu zu erweisen fähig wären.

Aus dem Benzol leitet sich nun durch Einführung der Alkoholradikale C^nH^{2n+1} für Wasserstoff eine große Zahl von *Kohlenwasserstoffen der Formel* C^nH^{2n-6} ab, die in folgender Tabelle zusammengestellt sind unter Beifügung der Formeln, welche zugleich die Isomerieverhältnisse dieser Kohlenwasserstoffe hinreichend erläutern.

Dieselben sind größtentheils künstlich dargestellt worden durch Behandlung geeigneter Bromsubstitutionsproducte des Benzols oder seiner Abkömmlinge und der Haloïdverbindung des neu einzuführenden Alkoholradikals in ätherischer Lösung mit Natrium, z. B.

$$\underset{\text{Monobrombenzol.}}{H^5C^6Br} + \underset{\text{Methyljodid.}}{H^3CJ} + Na^2 = NaBr + NaJ + \underset{\text{Methylbenzol, Toluol.}}{H^5C^6CH^3}$$

Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n-6}.

			Siedpunct.
C^6H^6	Benzol	C^6H^6	81—82°
C^7H^8	Toluol oder Methylbenzol	$H^5C^6CH^3$	111
C^8H^{10}	Orthoxylol oder 1, 2-Dimethylbenzol	$H^4C^6\begin{cases}CH^3 & (1)\\ CH^3 & (2)\end{cases}$	140
	Isoxylol oder 1, 3-Dimethylbenzol	$H^4C^6\begin{cases}CH^3 & (1)\\ CH^3 & (3)\end{cases}$	138
	Methyltoluol oder 1, 4-Dimethylbenzol	$H^4C^6\begin{cases}CH^3 & (1)\\ CH^3 & (4)\end{cases}$	136
	Aethylbenzol	$H^5C^6C^2H^5$	134
C^9H^{12}	Mesitylen oder 1, 3, 5-Trimethylbenzol	$H^3C^6\begin{cases}CH^3 & (1)\\ CH^3 & (3)\\ CH^3 & (5)\end{cases}$	163
	Pseudocumol oder 1, 3, 4-Trimethylbenzol [Fittig u. Jannasch (*J. B.* 1868, 372).]	$H^3C^6\begin{cases}CH^3 & (1)\\ CH^3 & (3)\\ CH^3 & (4)\end{cases}$	166
	Aethylmethylbenzol	$H^4C^6\begin{cases}C^2H^5 & (1)\\ CH^3 & (4)\end{cases}$	159
	Propylbenzol	$H^5C^6(CH^2CH^2CH^3)$	157
	Isopropylbenzol	$H^5C^6\text{-}CH(CH^3)(CH^3)$	151
$C^{10}H^{14}$	Durol oder Tetramethylbenzol [Fittig u. Jannasch (*Zeitschr. Chem.* 1870, 161).]	$H^2C^6\begin{cases}CH^3\\ CH^3\\ CH^3\\ CH^3\end{cases}$	190
	Aethylisoxylol oder Dimethyläthylbenzol	$H^3C^6\begin{cases}CH^3\\ CH^3\\ C^2H^5\end{cases}$	184

			Siedpunct.
$C^{10}H^{14}$	1, 4-Diäthylbenzol	$H^4C^6\begin{cases}C^2H^5 & (1)\\ C^2H^5 & (4)\end{cases}$	179°
	β-Cymol oder Methylpropylbenzol . . .	$H^4C^6\begin{cases}CH^3\\ CH^2CH^2CH^3\end{cases}$	178
	α-Cymol oder Methylisopropylbenzol . .	$H^4C^6\begin{cases}\text{-}CH^3\\ CH^3\\ \text{-}CH\\ CH^3\end{cases}$	173
	Isobutylbenzol . . . . [Riks (*Deutsche Ges. Ber.* 1870, 77).]	$H^5C^6\begin{cases}\text{——}CH^2\\ H^3C\text{-}CH\\ CH^3\end{cases}$	160
$C^{11}H^{16}$	Diäthyltoluol	$H^5C^6\begin{cases}C^2H^5\\ \text{-}CH\\ C^2H^5\end{cases}$	178
	Amylbenzol	$H^5C^6\begin{cases}CH^3\\ H^3C\text{-}CH^2\\ CH^2\\ \text{——}CH^2\end{cases}$	193
	Amyltoluol	$H^4C^6\begin{cases}\text{-}CH^3CH^3\\ H^3C\text{-}CH^2\\ CH^2\\ \text{——}CH^2\end{cases}$	213

Die vorstehenden Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n-6} sind also Benzole, in welchen 1 oder 2 oder 3 oder 4 Wasserstoffatome durch einwerthige Alkoholradikale $C^nH^{2n+1}=AR$ vertreten sind; sie gehören alle einem der folgenden Typen an, in welchen die AR sowohl unter einander gleichartige als verschiedene Alkoholradikale bezeichnen:

$$\underset{\text{I.}}{H^5C^6AR} \qquad \underset{\text{II.}}{H^4C^6\begin{cases}AR\\ AR\end{cases}} \qquad \underset{\text{III.}}{H^3C^6\begin{cases}AR\\ AR\\ AR\end{cases}} \qquad \underset{\text{IV.}}{H^2C^6\begin{cases}AR\\ AR\\ AR\\ AR\end{cases}}$$

Alle dem Typus I angehörige Kohlenwasserstoffe liefern bei der Oxydation Benzoesäure $H^5C^6(OCOH)$. Es wird also das unmittelbar an den Benzolkern sich anlagernde Kohlenstoffatom in Carboxyl verwandelt, die etwaigen anderen werden abgespalten.

In den Kohlenwasserstoffen des Typus II wird bei gelinder Oxydation zunächst nur das eine AR in Carboxyl verwandelt unter Bildung einer Säure der Form $H^4C^6\begin{cases}(OCOH)\\ AR\end{cases}$; bei kräftigerer Oxydation gehen beide AR in Carboxyle über und es entsteht eine der drei isomeren Säuren $H^6C^4\begin{cases}(OCOH)\\ (OCOH)\end{cases}$, je nach der relativen Stellung der AR in dem Kohlenwasserstoff. So liefert das Methyltoluol oder 1, 4-Dimethylbenzol beim Erhitzen mit sehr verdünnter Salpetersäure die Toluylsäure $H^4C^6\begin{cases}(OCOH) & (1)\\ CH^3 & (4)\end{cases}$;

durch kräftigere Oxydationsmittel, wie ein Gemisch von Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure entsteht Terephtalsäure $H^4C^6\begin{cases}(OCOH)\ (1)\\(OCOH)\ (4)\end{cases}$. In dem Methyläthylbenzol $H^4C^6\begin{cases}C^2H^5\ (1)\\CH^3\ \ (4)\end{cases}$ wird zunächst das Aethyl oxydirt, es entsteht ebenfalls obige Toluylsäure und bei weiterer Oxydation Terephtalsäure. Das Diäthylbenzol $H^4C^6\begin{cases}C^2H^5\ (1)\\C^2H^5\ (4)\end{cases}$ giebt zunächst Aethylbenzoesäure $H^4C^6\begin{cases}(OCOH)\ (1)\\C^2H^5\ \ (4)\end{cases}$ und dann Terephtalsäure. Je nachdem bei der Oxydation der beiden Seitenketten Phtalsäure $H^4C^6\begin{cases}(OCOH)\ (1)\\(OCOH)\ (2)\end{cases}$, oder Isophtalsäure $H^4C^6\begin{cases}(OCOH)\ (1)\\(OCOH)\ (3)\end{cases}$ oder Terephtalsäure $H^4C^6\begin{cases}(OCOH)\ (1)\\(OCOH)\ (4)\end{cases}$ entsteht, giebt man auch den beiden Alkoholradikalen in dem ursprünglichen Kohlenwasserstoff die Stellung 1, 2 oder 1, 3 oder 1, 4.

Von den Kohlenwasserstoffen des Typus III hat man in dem Mesitylen oder 1, 3, 5-Trimethylbenzol stufenweise 1, dann 2, dann die 3 Methyle zu Carboxylen oxydirt und so Mesitylensäure $H^3C^6\begin{cases}OCOH\ (1)\\CH^3\ (3)\\CH^3\ (5)\end{cases}$, dann Uvitinsäure $H^3C^6\begin{cases}OCOH\ (1)\\OCOH\ (3)\\CH^3\ (5)\end{cases}$, schließlich Trimesinsäure $H^3C^6\begin{cases}OCOH\ (1)\\OCOH\ (3)\\OCOH\ (5)\end{cases}$ erhalten (vergl. S. 163). Das Pseudocumol oder 1, 3, 4-Trimethylbenzol hat zunächst die unter sich und mit der Mesitylensäure isomeren Monocarbonsäuren Xylylsäure $H^3C^6\begin{cases}OCOH\\CH^3\\CH^3\end{cases}$ und Paraxylylsäure $H^3C^6\begin{cases}OCOH\\CH^3\\CH^3\end{cases}$ geliefert, ferner eine Dicarbonsäure, die Xylidinsäure $H^3C^6\begin{cases}(OCOH)\\(OCOH)\\CH^3\end{cases}$ gegeben [FITTIG u. LAUBINGER (*J. B.* 1868, 369)].

Von den Kohlenwasserstoffen des Typus IV hat das allein bekannte Durol oder Tetramethylbenzol [JANNASCH u. FITTIG (*Zeitschr. Chem.* 1870, 161)] bei der Oxydation vermittelst mäßig verdünnter Salpetersäure nur Cumylsäure $H^2C^6\begin{cases}(OCOH)\\(CH)^3\end{cases}$ geliefert [JANNASCH (*Zeitschr. Chem.* 1870, 449)].

Zur weiteren Veranschaulichung der Constitution der näheren Abkömmlinge des Benzols seien die Formeln einer größeren Zahl von Verbindungen aufgeführt:

$H^5C^6(SO^3H)$ Benzolsulfosäure.	$H^4C^6(SO^3H)^2$ Benzoldisulfosäure.	$H^5C^6(SO^2H)$ Benzolschwefligesäure.	$H^5C^6\text{-}(SO^2)''\text{-}C^6H^5$ Benzolsulfoxyd, Sulfobenzid.

$H^5C^6NO^2$ Nitrobenzol.	$H^5C^6NH^2$ Anilin.	$H^5C^6N\begin{cases}C^2H^5\\H\end{cases}$ Aethylanilin.	$H^5C^6(C^2H^5)^2$ Diäthylanilin.	$H^5C^6N\begin{cases}C^6H^5\\H\end{cases}$ Phenylanilin, Diphenylamin.

$H^5C^6N\begin{cases}C^2H^3O\\H\end{cases}$ Acetanilid.	$OC\begin{cases}NH^2\\N\begin{cases}H\\C^6H^5\end{cases}\end{cases}$ Carbanilamid, Phenylharnstoff.	$OC\begin{cases}N\begin{cases}C^6H^5\\H\end{cases}\\N\begin{cases}H\\C^6H^5\end{cases}\end{cases}$ Carbanilid, Diphenylharnstoff.	$SC\begin{cases}N\begin{cases}C^6H^5\\H\end{cases}\\N\begin{cases}H\\C^6H^5\end{cases}\end{cases}$ Sulfocarbanilid.

$H^4ClC^6NH^2$ Monochloranilin. $H^3Cl^2C^6NH^2$ Dichloranilin. $H^4C^6NH^2$–S–$H^4C^6NH^2$ Thioanilin.

$$H^5C^6NH^2 + 2H^4C^6\begin{cases}CH^3\\NH^2\end{cases} - 3H^2 = \left.\begin{matrix}H^4C^6\equiv\\H^6C^7\equiv\\H^6C^7\equiv\end{matrix}\right\}N^3\equiv H^3$$

Anilin. Toluidin. Rosanilin.

Folgende Derivate des Benzols können durch geeignete Reductionsmittel von links nach rechts und durch geeignete Oxydationsmittel von rechts nach links in einander übergeführt werden:

$H^5C^6NO^2$	$H^5C^6N\text{-}NC^6H^5$ (mit O-Brücke)	$H^5C^6N{=}NC^6H^5$	$H^5C^6N(H)\text{-}N(H)C^6H^5$	$H^5C^6NH^2$
Nitrobenzol.	Azoxybenzol.	Azobenzol.	Hydrazobenzol.	Anilin.

In den Diazoderivaten des Benzols, welche durch Einwirkung von Salpetrigersäure auf aromatische Amidoverbindungen entstehen, ist die einwerthige Gruppe $H^5C^6N{=}N\text{-}$ enthalten:

$H^5C^6N{=}N\text{-}NO^3$ Diazobenzolnitrat. $H^5C^6N{=}N\text{-}OK$ Diazobenzolkali. $H^5C^6N{=}N\text{-}N\begin{cases}H\\C^6H^5\end{cases}$ Diazoamidobenzol. $H^5C^6N{=}N\text{-}(C^6H^4)\text{-}NH^2$ Amidoazobenzol.

$H^2N\text{-}(H^4C^6)\text{-}N{=}N\text{-}N\begin{cases}H\\H^4C^6NH^2\end{cases}$ Diazodiamidobenzol. $H^2N\text{-}(H^4C^6)\text{-}N{=}N\text{-}C^6H^3(NH^2)^2$ Triamidoazobenzol.

H^5C^6OH Phenol, Hydroxylbenzol. $H^5C^6OC^2H^5$ Phenoläthyläther. $H^5C^6OC^6H^5$ Diphenyläther. $\left.\begin{matrix}H^5C^6O\\H^5C^6O\end{matrix}\right\}C^2H^4$ Aethylendiphenol.

H^5C^6SH Benzolsulfhydrat, Thiophenol. $H^5C^6SC^6H^5$ Benzolsulfid. $H^5C^6S\text{-}SC^6H^5$ Benzoldisulfid. $(HO)H^4C^6O\text{-}OC^6H^4(OH)$ Chinhydron, grünes Hydrochinon.

$H^3C^6\begin{cases}OH\\(SO^3H)^2\end{cases}$ Phenoldisulfosäure. $H^2C^6\begin{cases}OH\\(NO^2)^3\end{cases}$ Trinitrophenol. $H^2C\begin{cases}NH^2\\(NO^2)^3\end{cases}$ Pikramid. $H^2C\begin{cases}OH\\NH^2\\(NO^2)^2\end{cases}$ Pikraminsäure.

$H^3C^6(OH)^3$ isomer mit $H^3C^6(OH)^3$ Pyrogallussäure, Pyrogallol. Pyroglucin. $H^3C^6\begin{cases}OH\\O(C^4H^7O)\\O(C^4H^7O)\end{cases}$ Filixsäure, Dibutyrylphloroglucin.

$H^3C^6\begin{cases}(CH^3)^2\\OH\end{cases}$ Phlorol. $H^3C^6\begin{cases}OCH^3\\OH\\CH^3\end{cases}$ Kreosol. $H^3C^6\begin{cases}(OH)^2\\CH^3\end{cases}$ Homobrenzcatechin. $H^3C^6\begin{cases}(OH)^2\\CH^3\end{cases}$ Orcin. beide letzteren isomer mit $H^4C^6\begin{cases}CH^2OH\\OH\end{cases}$ Saligenin. und

$H^4C^6\begin{cases}OCH^3 & (1)\\OH & (3)\end{cases}$ Guajacol, Brenzcatechinmethyläther.

$Cl^3C^6\begin{cases}CH^3\\O\\|\\O\end{cases}$ Trichlortoluchinon. $Cl^3C^6\begin{cases}CH^3\\OH\\OH\end{cases}$ Trichlortoluhydrochinon.

Das aus dem *Toluol* ($H^5C^6CH^3$) sich ableitende Alkoholradikal *Benzyl* ($H^5C^6\text{-}CH^2$)' und das Säureradikal *Benzoyl* ($H^5C^6\text{-}CO$)' zeigen in ihren Verbindungen große Uebereinstimmung mit denjenigen der Alkoholradikale und der Säureradikale der **Fettkörpergruppe**. Sie bilden ganz entsprechende Verbindungen, welche aber, da sie den

Benzolrest C^6H^5 enthalten, wie das Benzol selbst in Substitutionsproducte übergeführt werden können.

$(H^5C^6\text{-}CH^2)Cl$ Benzylchlorid.	$(H^5C^6\text{-}CH^2)OH$ Benzylalkohol.	H^5C^6COH Benzaldehyd.	$H^5C^6(OCOH)$ Benzoesäure, Phenylameisensäure.

$(H^5C^6\text{-}CH^2)O(H^5C^6\text{-}CH^2)$ Dibenzyläther. — $(H^5C^6\text{-}CH^2)O(C^2H^3O)$ Benzylacetat.

$(H^5C^6\text{-}CH^2)SH$ Benzylhydrosulfid, Benzylmercaptan. — $(H^5C^6\text{-}CH^2)S(H^5C^6\text{-}CH^2)$ Benzylsulfid.

$(H^5C^6\text{-}CH^2)NH^2$ Benzylamin. — $(H^5C^6\text{-}CH^2)^2NH$ Dibenzylamin. — $(H^5C^6\text{-}CH^2)^3N$ Tribenzylamin.

$(H^5C^6\text{-}CH^2)\text{-}N{=}CS$ ist isomer mit $H^4C^6\begin{cases}N{=}CS\\CH^3\end{cases}$

Benzylsulfocarbonylamin, Benzylsenföl. — Tolylsenföl.

Entsprechende Verbindungen leiten sich von dem *Dimethylbenzol* ab und dann noch weitere bei dem Monomethylbenzol nicht mögliche:

$H^4C^6\begin{cases}CH^3 & (1)\\CH^2Cl & (3)\end{cases}$ Tolylchlorid, — $H^4C^6\begin{cases}CH^3 & (1)\\CH^2(OH) & (3)\end{cases}$ Tolylalkohol. — $H^4C^6\begin{cases}CH^3 & (1)\\CH^2(NH^2) & (3)\end{cases}$ Tolylamin.

$H^4C^6\begin{cases}CH^3 & (1)\\CH^2 & (3)\end{cases}$
$\quad NH$
$H^4C^6\begin{cases}CH^2 & (3)\\CH^3 & (1)\end{cases}$
Ditolylamin.

$\left(H^4C^6\begin{cases}CH^3\\CH^2\end{cases}\right)^3N$ Tritolylamin.

$$H^4C^6\begin{cases}CH^2Cl\\CH^2Cl\end{cases} + 2HOH = 2HCl + H^4C^6\begin{cases}CH^2(OH)\\CH^2(OH)\end{cases}$$
Tolylenglykol.

$H^4C^6\begin{cases}CH^2(OH)\\OCOH\end{cases}$ Oxymethylphenylameisensäure.

$(ClH^4C^6\text{-}CH^2)Cl$ Chlorbenzylchlorid.	$(ClH^4C^6\text{-}CH^2)OH$ Chlorbenzylalkohol.	$[(O^2N)H^4C^6\text{-}CH^2]OH$ Nitrobenzylalkohol.
$(Cl^2H^3C^6\text{-}CH^2)Cl$ Dichlorbenzylchlorid.	$(Cl^2H^3C^6\text{-}CH^2)OH$ Dichlorbenzylalkohol.	$(O^2N)H^4C^6\text{-}COH$ Nitrobenzaldehyd.

$$H^5C^6Br + Na^2 + CO^2 = NaBr + \begin{matrix}H^5C^6\\|\\OCONa\end{matrix}$$
Monobrombenzol. — Natriumbenzoat.

$$H^5C^6\text{-}SO^3K + (CHO)ONa = HKSO^3 + \begin{matrix}H^5C^6\\|\\OCONa\end{matrix}$$
Benzolsulfosaures Kalium. — Natriumformiat. — Kaliumhydrosulfit. — Natriumbenzoat.

$$2H^4C^6(OCO)^2Ca + Ca(OH)^2 = 2CaCO^3 + \begin{matrix}H^5C^6 & & C^6H^5\\| & & |\\O{=}C\text{-}O\text{-}Ca & \text{-}O\text{-} & C{=}O\end{matrix}$$
Phtalsaures Calcium. — Calciumhydroxyd. — Calciumcarbonat. — Calciumbenzoat.

$$H^5C^6\text{-}CN + NaOH + HOH = NH^3 + \begin{matrix}H^5C^6\\|\\OCONa\end{matrix}$$
Benzonitril. — Natriumbenzoat.

$(H^5C^6\text{-}CO)Cl$ Benzoylchlorid.	$(H^5C^6\text{-}CO)NH^2$ Benzamid.	$(H^5C^6\text{-}CO)O(C^2H^3O)$ Benzoylacetyloxyd.	$(H^5C^6\text{-}CO)O(H^5C^6\text{-}CO)$ Benzoyloxyd, Benzoesäureanhydrid.

$(H^5C^6\text{-}CO)O\text{-}O(H^5C^6\ CO)$ Benzoyldioxyd.

Folgende neuerdings von ZINCKE (*Deutsche Ges. Ber.* 1871, 510) ausgeführt Umwandlungen mögen die Constitution der dabei auftretenden Körper erläutern:

H^5C^6-(CH^2)-C^6H^5 liefert bei der Oxydation H^5C^6-OC-C^6H^5 (Benzophenon, Diphenylketon).
Benzylbenzol.

H^5C^6-(CH^2)-$C^6H^4(CH^3)$ liefert bei gemäßigter Oxydation H^5C^6-OC-H^4C^6-OCOH (Benzoylbenzoesäure (eine Ketonsäure, vergl. S. 139)).
Benzyltoluol.

diese durch Reduction H^5C^6-HOCH-H^4C^6-OCOH = Benzylhydrylbenzoesäure (eine Ketonalkoholsäure)

und letztere H^5C^6-H^2C-H^4C^6-OCOH = Benzylbenzoesäure, isomer mit H^5C^6-CH(C^6H^5)-OCOH (Diphenylessigsäure).

Die 1,3-Nitrobenzoesäure $H^4C^6\begin{cases}(OCOH) & (1)\\ NO^2 & (3)\end{cases}$ und die 1,4-Nitrobenzoesäure $H^4C^6\begin{cases}(OCOH) & (1)\\ NO^2 & (4)\end{cases}$ geben bei der Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser in *isomere Azosäuren* über, die bei weiterer Reduction *Hydrazoverbindungen* liefern. Diese Körper entsprechen ganz dem Azobenzol und dessen Abkömmlingen:

$H^4C^6\begin{cases}(OCOH)\\ N\end{cases}$ = $H^4C^6\begin{cases}N\\ (OCOH)\end{cases}$ Azobenzoesäure.

$H^4C^6\begin{cases}(OCOH)\\ NH\end{cases}$ – $H^4C^6\begin{cases}NH\\ (OCOH)\end{cases}$ Hydrazobenzoesäure.

$H^4C^6\begin{cases}(OCOH)\\ NH^2\end{cases}$ Amidobenzoesäure.

Ferner kennt man die Diazoverbindungen:

$H^4C^6\begin{cases}(OCOH)\\ N\end{cases}$ = NOH Diazobenzoesäure.

$H^4C^6\begin{cases}(OCOH)\\ N\end{cases}$ = $NONO^2$ Salpetersäurediazobenzoesäure.

$H^4C^6\begin{cases}(OCOH)\\ N\end{cases}$ = N-$N\begin{cases}H\\ H^4C^6(OCOH)\end{cases}$ Diazoamidobenzoesäure.

H^2C-$N\begin{cases}H\\ (OC\text{-}C^6H^5)\end{cases}$, OCOH Benzoylamidoessigsäure, Hippursäure.

H^2C-O-(OC-C^6H^5), OCOH Benzoylglykolsäure.

$H^4C^6\begin{cases}COH & (1)\\ OCH^3 & (2)\end{cases}$ ist isomer mit $H^4C^6\begin{cases}COH & (1)\\ OCH^3 & (4)\end{cases}$
Methylsalicylaldehyd. Anisaldehyd, Methylparaoxybenzaldehyd.

$H^4C^6\begin{cases}\text{-C=O} & (1)\\ \text{-O} & (2)\end{cases}$ Salicylsäureanhydrid.

$H^4C^6\begin{cases}(OCNH^2) & (1)\\ OH & (2)\end{cases}$ Salicylamid.

$H^4C^6\begin{cases}CN & (1)\\ OH & (2)\end{cases}$ Nitril der Salicylsäure.

$\left.\begin{matrix}H^3\\O^2N\end{matrix}\right\}C^6\left\{\begin{matrix}(OCOH)\ (1)\\OH\ \ (2)\end{matrix}\right.$ Nitrosalicylsäure.

$\left.\begin{matrix}H^3\\H^2N\end{matrix}\right\}C^6\left\{\begin{matrix}(OCOH)\ (1)\\OH\ \ (2)\end{matrix}\right.$ Amidosalicylsäure.

$H^2C^6\left\{\begin{matrix}(OCOH)\\(OH)^3\end{matrix}\right.$ Dioxysalicylsäure, Gallussäure.

$\left.\begin{matrix}HO\\HO\\HOOC\end{matrix}\right\}H^2C^6\text{-}O\text{-}C^6H^2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\COOH\end{matrix}\right.$ = $C^{14}H^{10}O^9$
Digallussäure. * Zuckerfreie Gerbsäure
[H. Schiff (*Deutsche Ges. Ber.* 1871, 968)].

$H^3C^6\left\{\begin{matrix}CH^3\\OH\\(OCOH)\end{matrix}\right.$ aus $H^4C^6\left\{\begin{matrix}CH^3\ (1)\\OH\ \ (4)\end{matrix}\right.$ ist isomer mit

C^6H^5
|
$HCOH$
|
$OCOH$

Kresotinsäure. Steinkohlentheerkresol. Phenylglykolsäure, Mandelsäure.

$H^5C^6C^2H^5$ Aethylbenzol.

$H^5C^6C^2H^4Cl$ Styrolylchlorid.

$H^5C^6\text{-}C^2H^4$
|
$O\text{-}C^2H^5$
Styrolyläthyläther.

$H^5C^6\text{-}C^2H^4$
|
OH
Styrolylalkohol.

$H^5C^6\text{-}CH$
||
CH^2
Aethenylbenzol, Styrolen.

CH^3
|
CO
|
C^6H^5
Methylphenylketon, Acetylbenzol.

H^2CCl
|
CO
|
C^6H^5
Acetylbenzolchlorid.

H^2COH
|
CO
|
C^6H^5
Acetylbenzolalkohol *).

CH^3
|
$HCOH$
|
C^6H^5
Secundärer Styrolylalkohol.

*) Graebe (*Deutsche Ges. Ber.* 1871, 35).

$H^4C^6\left\{\begin{matrix}C^3H^5\\OCH^3\end{matrix}\right.$ Allylphenylmethyläther, Anethol.

$H^4C^6\left\{\begin{matrix}C^3H^5\\OH\end{matrix}\right.$ Allylphenol, Anol.

$H^3C^6\left\{\begin{matrix}C^3H^5\\OCH^3\\OH\end{matrix}\right.$ Nelkensäure, Eugenol.

$H^2C^6\left\{\begin{matrix}C^3H^5\\OCH^3\\OH\\COOH\end{matrix}\right.$ Eugetinsäure.

$H^5C^6\text{-}C^3H^4(OH)$ Zimmtalkohol, Cinnamylalkohol.

$H^5C^6\text{-}C^3H^4Cl$ Cinnamylchlorid.

$H^5C^6\text{-}C^3H^4(NH^2)$ Cinnamylamin.

$H^5C^6\text{-}CH$
||
CH
|
COH
Zimmtaldehyd.

$H^5C^6\text{-}CH$
||
CH
|
$OCOH$
Zimmtsäure, Phenylakrylsäure.

$(H^5C^6\text{-}C^3H^2O)\text{-}OC^2H^5$ Aethylcinnamat.

$(H^5C^6\text{-}C^3H^2O)O(H^2C\text{-}C^6H^5)$ Benzylcinnamat, Cinnamein.

$(H^5C^6\text{-}C^3H^2O)O(H^4C^3\text{-}C^6H^5)$ Cinnamylcinnamat, Styracin.

$H^4C^6\left\{\begin{matrix}(C^3H^3O^2)\\NO^2\end{matrix}\right.$ Nitrozimmtsäure.

$H^4C^6\left\{\begin{matrix}(C^3H^3O^2)\\NH^2\end{matrix}\right.$ Amidozimmtsäure.

$H^4C^6\left\{\begin{matrix}\text{-}C^2H^2\text{-}CO\\ \quad\quad |\\ \quad\ \text{-}NH\end{matrix}\right.$ Carbostyryl.

$H^5C^6\text{-}CH^2$
|
CH^2
|
$OCOH$
Hydrozimmtsäure, Phenylpropionsäure.

$H^5C^6\text{-}CH^2$
|
$HCOH$
|
$OCOH$
Phenylmilchsäure.

H^2COH
|
$H^5C^6\text{-}CH$
|
$OCOH$
Phenylparamilchsäure, Tropasäure.

$H^5C^6\text{-}C$
|||
C
|
$OCOH$
Phenylpropiolsäure.

$H^4C^6\begin{cases}(C^3H^5O^2) & (1)\\ OH & (4)\end{cases}$
Hydroparacumarsäure, Paraoxyphenylpropionsäure.

$H^4C^6\begin{cases}(C^3H^3O^2) & (1)\\ OH & (4)\end{cases}$
Paracumarsäure, Paraoxyzimmtsäure.

$H^4C^6\begin{cases}(C^3H^3O^2) & (1)\\ OH & (2)\end{cases}$
Cumarsäure, Metaoxyzimmtsäure.

$H^4C^6\begin{cases}-CH & (1)\\ \ \ \Vert \\ \ \ CH \\ \ \ | \\ -OCO & (2)\end{cases}$
Cumarin.

$H^3C^6\begin{cases}C^3H^3O^2\\ (OH)^2\end{cases}$
Kaffeesäure, Dioxyparazimmtsäure.

$H^4C^6\begin{cases}C^2H^3(NH^2)(OCOH)\\ OH\end{cases}$
Tyrosin.

$H^4C^6\begin{cases}C^2H^4(NH^2)\\ OH\end{cases}$
Oxyphenyläthylamin.

$H^4C^6\begin{cases}CH^2OH\\ C^3H^7\end{cases}$
Cuminalkohol.

$H^4C^6\begin{cases}COH\\ C^3H^7\end{cases}$
Cuminaldehyd, Cuminol.

$H^4C^6\begin{cases}COOH\\ C^3H^7\end{cases}$
Cuminsäure.

$\begin{matrix}H^3\\ O^2N\end{matrix}\Big\} C^6\begin{cases}COOH\\ C^3H^7\end{cases}$
Nitrocuminsäure.

$H^4C^6\begin{cases}-C^3H^7\\ -CH^2\\ \ \ | \\ \ \ CN\end{cases}$
Homocumonitril.

$H^4C^6\begin{cases}-C^3H^7\\ -CH^2\\ \ \ | \\ \ \ OCOH\end{cases}$
Homocuminsäure.

$H^5C^6\text{-}C^6H^5$
Diphenyl.

$(H^2N)H^4C^6\text{-}C^6H^4(NH^2)$ isomer mit $\begin{matrix}H^5C^6NH\\ |\\ H^5C^6NH\end{matrix}$
Diamidodiphenyl, Benzidin. Hydrazobenzol.

$\begin{matrix}H^5C^6\\ |\\ CO\\ |\\ H^5C^6\end{matrix}$
Diphenylketon.

$\begin{matrix}H^5C^6\\ |\\ HCOH\\ |\\ H^5C^6\end{matrix}$
Diphenylcarbinol.

$\begin{matrix}H^5C^6\\ |\\ CCl^2\\ |\\ H^5C^6\end{matrix}$

$\begin{matrix}H^5C^6 & C^6H^5\\ | & |\\ C & = C\\ | & |\\ H^5C^6 & C^6H^5\end{matrix}$
Tetraphenyläthylen.

$\begin{matrix}H^4C^6\text{-}CH^3\\ |\\ H^4C^6\text{-}CH^3\end{matrix}$ isomer mit $\begin{matrix}H^5C^6\text{-}CH^2\\ |\\ H^5C^6\text{-}CH^2\end{matrix}$
Ditolyl. Dibenzyl, Diphenyläthan.

$\begin{matrix}H^5C^6\text{-}CH\\ \Vert\\ H^5C^6\text{-}CH\end{matrix}$
Stilben, Toluylen, Diphenyläthylen.

$\begin{matrix}H^5C^6\text{-}C\\ |||\\ H^5C^6\text{-}C\end{matrix}$
Tolan.

$\begin{matrix}H^5C^6\text{-}CH(OH)\\ |\\ H^4C^6\text{-}CH(OH)\end{matrix}$
Stilbenglykol, Toluylenalkohol (Hydrobenzoïn).

$\begin{matrix}H^5C^6\text{-}CH\\ |\ >O\\ H^5C^6\text{-}CH\end{matrix}$
Stilbenoxyd, Desoxybenzoïn.

$\begin{matrix}H^5C^6\text{-}CH^2\\ |\\ H^5C^6\text{-}CH(OH)\end{matrix}$
Stilbylalkohol.

$\begin{matrix}H^5C^6\text{-}CO\\ |\\ H^5C^6\text{-}CH(OH)\end{matrix}$ oder $\begin{matrix}H^5C^6\text{-}COH\\ |\ >O\\ H^5C^6\text{-}CH\end{matrix}$
Benzoïn.

$\begin{matrix}H^5C^6\text{-}CO\\ |\\ H^5C^6\text{-}CO\end{matrix}$
Benzil.

$\begin{matrix}H^5C^6\text{-}CCl\\ \Vert\\ H^5C^6\text{-}CCl\end{matrix}$
Tolanchlorid.

$\begin{matrix}H^5C^6\text{-}COH\\ \Vert\\ H^5C^6\text{-}COH\end{matrix}$
Tolanalkohol.

$\begin{matrix}H^5C^6\text{-}C\\ \Vert\ >O\\ H^5C^6\text{-}C\end{matrix}$
Tolanoxyd.

$\begin{matrix}H^5C^6\text{-}C\\ \Vert\ >S\\ H^5C^6\text{-}C\end{matrix}$
Tolansulfid.

$\begin{matrix}H^5C^6\\ |\\ HO\text{-}C\text{-}COOH\\ |\\ H^5C^6\end{matrix}$
Stilbilsäure, Diphenylglykolsäure.

$\begin{matrix}H^5C^6\\ |\\ HC\text{-}COOH\\ |\\ H^5C^6\end{matrix}$
Diphenylessigsäure.

$H^4C^6\begin{cases}(H^2C\text{-}C^6H^5)\\ CH^3\end{cases}$
Benzyltoluol.

$H^4C^6\begin{cases}(OC\text{-}C^6H^5)\\ COOH\end{cases}$
Benzoylbenzoesäure.

$H^4C^6\begin{cases}(HOHC\text{-}C^6H^5)\\ COOH\end{cases}$
Benzhydrylbenzoesäure.

$H^4C^6\begin{cases}C^6H^5\\ C^6H^5\end{cases}$
Diphenylbenzol.

$\begin{matrix}O^2N\text{-}(C^6H^4)\text{-}(CO)\text{-}CH^3\\ O^2N\text{-}(C^6H^4)\text{-}(CO)\text{-}CH^3\end{matrix} - 2H^2O - O^2 = \begin{matrix}N\text{-}(C^6H^4)\text{-}(CO)\text{-}CH\\ \Vert \qquad\qquad\qquad \Vert\\ N\text{-}(C^6H^4)\text{-}(CO)\text{-}CH\end{matrix} \qquad \begin{matrix}HN\text{-}(C^6H^4)\text{-}(CO)\text{-}CH\\ | \qquad\qquad\qquad \Vert\\ HN\text{-}(C^6H^4)\text{-}(CO)\text{-}CH\end{matrix}$

2 Moleküle Methylnitrophenylketon oder Nitroacetophenon. Indigblau [EMMERLING u. ENGLER (*Deutsche Ges. Ber.* 1870, 889)]. Indigweiß.

$$\begin{matrix} N\text{-}(C^6H^4)\text{-}(CO)\text{-}COH \\ \| \quad\quad \| \\ N\text{-}(C^6H^4)\text{-}(CO)\text{-}COH \end{matrix} = \text{Isatin, Oxydationsproduct des Indigblaus.}$$

$$\left.\begin{matrix} \begin{matrix} HN\text{-}(C^6H^4)\text{-}(COH)\text{-}COH \\ | \quad\quad | \\ HN\text{-}(C^6H^4)\text{-}(COH)\text{-}COH \end{matrix} = \text{Dioxyindol} \\ \begin{matrix} HN\text{-}(C^6H^4)\text{-}(CH)\text{-}COH \\ | \quad\quad | \\ HN\text{-}(C^6H^4)\text{-}(CH)\text{-}COH \end{matrix} = \text{Oxindol} \\ \begin{matrix} HN\text{-}(C^6H^4)\text{-}(CH)\text{-}CH \\ | \quad\quad | \\ HN\text{-}(C^6H^4)\text{-}(CH)\text{-}CH \end{matrix} = \text{Indol} \end{matrix}\right\} \text{Reductionsstufen des Isatins.}$$

Mit Ausnahme der Benzolpentacarbonsäure $HC^6(COOH)^5$ kennt man alle der Theorie nach möglichen Säuren, welche sich vom Benzol ableiten durch *Einführung von Carboxyl* an die Stelle von Wasserstoff. Die nachstehend bezeichnete Stellung der Carboxyle in den einzelnen Gliedern der drei isomeren Gruppen hat BAEYER (*Deutsche Ges. Ber.* 1869, 94 u. 1871, 275) nach der Entstehung aus, und der Umwandlung in Körper von schon bekannter Constitution erschlossen:

$$H^5C^6COOH = \text{Benzoesäure.}$$

$$H^4C^6\begin{cases} COOH\ (1) \\ COOH\ (2) \end{cases}$$
Phtalsäure.

$$H^4C^6\begin{cases} COOH\ (1) \\ COOH\ (3) \end{cases}$$
Isophtalsäure.

$$H^4C^6\begin{cases} COOH\ (1) \\ COOH\ (4) \end{cases}$$
Terephtalsäure.

$$H^3C^6\begin{cases} COOH\ (1) \\ COOH\ (2) \\ COOH\ (3) \end{cases}$$
Hemimellithsäure.

$$H^3C^6\begin{cases} COOH\ (1) \\ COOH\ (3) \\ COOH\ (5) \end{cases}$$
Trimesinsäure.

$$H^3C^6\begin{cases} COOH\ (1) \\ COOH\ (2) \\ COOH\ (4) \end{cases}$$
Trimellithsäure.

$$H^2C^6\begin{cases} COOH\ (1) \\ COOH\ (2) \\ COOH\ (3) \\ COOH\ (4) \end{cases}$$
Mellophansäure.

$$H^2C^6\begin{cases} COOH\ (1) \\ COOH\ (2) \\ COOH\ (3) \\ COOH\ (5) \end{cases}$$
Prehnitsäure.

$$H^2C^6\begin{cases} COOH\ (1) \\ COOH\ (2) \\ COOH\ (4) \\ COOH\ (5) \end{cases}$$
Pyromellithsäure.

$HC^6(COOH)^5$ fehlt.

$$C^6\begin{cases} COOH\ (1) \\ COOH\ (2) \\ COOH\ (3) \\ COOH\ (4) \\ COOH\ (5) \\ COOH\ (6) \end{cases} = \text{Mellithsäure.}$$

Die Mellithsäure ist neuerdings durch Oxydation von reiner, im Chlorstrom geglühter Holzkohle, vermittelst Uebermangansäure in alkalischer Lösung von SCHULZE (*Deutsche Ges. Ber.* 1871, 802 u. 806) erhalten worden. Man darf demnach die in Braunkohlenlagern natürlich vorkommende Mellithsäure ebenfalls als Oxydationsproduct des Kohlenstoffs betrachten und erhält damit zugleich einen Anhaltspunct zur Beurtheilung der Constitution des Kohlenstoffmoleküls.

Mit überschüssigem Aetzkalk erhitzt, zerfällt die Mellithsäure in Kohlendioxyd und Benzol, gleich der Phtalsäure und der Benzoesäure:

$$C^6(COOH)^6 = 6CO^2 + C^6H^6$$
Mellithsäure.

$$C^4H^6\begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases} = 2CO^2 + C^6H^6$$
Phtalsäure.

$$H^6C^6\text{-}COOH = CO^2 + C^6H^6$$
Benzoesäure.

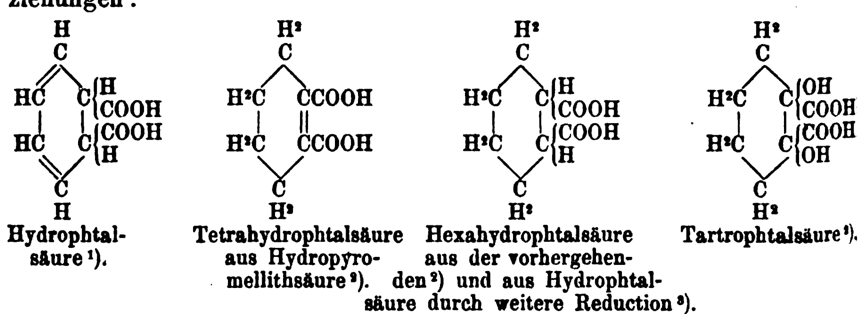
An die Abkömmlinge des Benzols sind anzureihen die sogenannte *Additionsproducte des Benzols* von Graebe (*Ann. Pharm.* 1868, 146, 66), i welchen die dreimal vorkommende doppelte Bindung je zweier Kohler stoffatome ganz oder theilweise aufgehoben ist und die dadurch frei ge wordenen Verwandtschaftseinheiten durch einwerthige Atome oder Atom gruppen in Anspruch genommen werden, wie folgende Constitutionsformel veranschaulichen:

Benzol. Benzoldichlorid. Benzoltetrachlorid. Benzolhexachlorid.

Für diese Auffassung sprechen die Thatsachen, daß einerseits dies Additionsproducte leicht wieder in Verbindungen vom Benzoltypus über gehen, und daß andererseits es bis jetzt nicht gelungen ist, mehr als sech Valenzen zum Benzol zu addiren.

Indem nun in den vorstehenden drei Typen für die sogenannten Ad ditionsproducte des Benzols Wasserstoffe oder Chloratome durch ander gleichwerthige Atome oder Atomgruppen ersetzt werden, entstehen weiter Abkömmlinge des Benzols. So entspricht dem Benzodichlorid $C^6H^6Cl^2$ di Benzolondicarbonsäure oder Hydrophtalsäure $C^6H^6(OCOH)^2$; dem Benzoltetra chlorid $C^6H^6Cl^4$ die Benzolincarbonsäure oder Benzoleïnsäure $C^6H^9(OCOH)$ dem Benzolhexachlorid $C^6H^6Cl^6$ die Tetraoxybenzolencarbonsäure ode Chinasäure $C^6H^7(OH)^4(OCOH)$.

Ferner zeigen folgende Säuren entsprechende Constitution und Be ziehungen:



Hydrophtalsäure [1]. Tetrahydrophtalsäure aus Hydropyromellithsäure [2]. Hexahydrophtalsäure aus der vorhergehenden [2]) und aus Hydrophtalsäure durch weitere Reduction [3]. Tartrophtalsäure [1].

[1]) Graebe u. Born (*Ann. Pharm.* 1867, 142, 330).
[2]) Baeyer (*Deutsche Ges. Ber.* 1871, 278).
[3]) Mizerski (*Deutsche Ges. Ber.* 1871, 558).

sowie auch folgendes Reductionsproduct des Mesitylens hierher gehört:

```
         HCH³
        ⏟
          C
         / \
     H²C     CH³
  H}  |       |  {H
 H³C} C       C  {CH³
         \   /
          C
          H²
```
= Hexahydromesitylen *).

*) Baeyer (*Deutsche Ges. Ber.* 1869, 21).

Naphtalin und dessen Abkömmlinge.

Wie der Kohlenwasserstoff Benzol C^6H^6 für eine große Zahl aromatischer Körper den Grundtypus abgiebt, indem sich dieselben aus Benzol darstellen und wieder in es zurückführen lassen, so steht zu anderen aromatischen Verbindungen der Kohlenwasserstoff Naphtalin $C^{10}H^8$ in einem ähnlichen Verhältniß. Die 10 Kohlenstoffatome des Naphtalins bilden in ihrer Vereinigung in gleicher Weise das Gerippe für die Naphtalinkörper wie der Benzolkern C^6 für die Benzolkörper. Das Naphtalin selbst steht in naher Beziehung zum Benzol. In ihm sind, gemäß der seither durchgeführten Anschauung über die Constitution des Benzols, zwei Benzolkerne anzunehmen, die zwei Kohlenstoffatome gemeinschaftlich besitzen:

```
      H     H
      C     C
    //  \  /  \\
  HC     C     CH
   |     ||     |
  HC     C     CH
    \\  /  \  //
      C     C
      H     H
```
= Naphtalin *) $C^{10}H^8$.

*) Diese Constitutionsformel ist zuerst von Erlenmeyer (*Ann. Pharm.* 1866, 137, 346) aufgestellt worden.

Folgende experimentelle Thatsachen sind als Beweise für die Richtigkeit der in vorstehender Structurformel enthaltenen Anschauung über die Constitution des Naphtalinkerns von Graebe (*Deutsche Ges. Ber.* 1868, 38) beigebracht worden. Man kann Phtalsäure $H^4C^6(OCOH)^2$ aus Naphtalinabkömmlingen in zweierlei Weise erhalten, indem man nämlich, um in der Sprache der gegebenen Structurformel des Naphtalins zu reden, einmal den ersten und das andere Mal den letzten Benzolkern durch Oxydation zerstört, wobei jedes Mal die beiden an dem unzerstörten Benzolkern sich unmittelbar anlagernden Kohlenstoffatome in Carboxyle, OCOH, verwandelt werden. Es giebt nämlich Dichlornaphtochinon $H^4C^{10}\begin{cases}(O^2)''\\Cl^2\end{cases}$ bei der

Oxydation Phtalsäure. Es werden also die vier Kohlenstoffatome, welche mit Chlor und mit Sauerstoff verbunden sind, angegriffen; zwei treten aus dem Molekül aus und die beiden anderen bilden die beiden Carboxyle der Phtalsäure. Im Pentachlornaphthalin $H^3C^{10}Cl^5$, welches aus Dichlornaphtochinon entsteht, sind dieselben vier Kohlenstoffatome unzweifelhaft mit vier Chloratomen verbunden. Aus diesem Pentachlornaphtalin entsteht nun durch Einwirkung von Salpetersäure Tetrachlorphtalsäure, in der also jene obigen vier Atome Kohlenstoff, welche bei der Oxydation des Dichlornaphtochinons ausgeschieden wurden, jetzt Theil am unangegriffenen Benzolringe nehmen. Denn würden dieselben Kohlenstoffatome angegriffen, wie im Bichlornaphtochinon, so müßte Monochlorphtalsäure entstehen. Statt dieser erhält man aber Tetrachlorphtalsäure zum Beweis, daß der andere Benzolkern zerstört wird. Die obige Structurformel für den Naphtalinkern ist aber die einzige, der zu Folge es möglich ist, daß das eine Mal die vier ersten, das andere Mal die vier letzten Kohlenstoffatome entfernt werden unter jedesmaliger Bildung von Phtalsäure durch chemische Vorgänge, über welche die nachfolgende Zusammenstellung eine vergleichende Uebersicht gewährt:

$H^4C^4C^2C^4H^4$
Naphtalin.

$H^4C^4C^2C^4Cl^2(O^2)''$ Dichlornaphtochinon.	$ClH^3C^4C^2C^4Cl^4$ Pentachlornaphtalin.
$H^4C^4(OCOH)^2$ Phtalsäure.	$(HOCO)^2C^4Cl^4$ Tetrachlorphtalsäure.

Die nachstehenden Formeln einiger Abkömmlinge des Naphtalins sollen die Constitution derselben veranschaulichen, soweit man dafür Anhaltspuncte hat:

$C^{10}H^7Cl$ Monochlornaphtalin. — $C^{10}H^6Cl^2$ α- u. β-Dichlornaphtalin. — $C^{10}Cl^8$ Perchlornaphtalin. — $C^{10}H^7NO^2$ Mononitronaphtalin. — $C^{10}H^6(NO^2)^2$ α- u. β-Dinitronaphtalin. — $C^{10}H^5(NO^2)^3$ Trinitronaphtalin.

$C^{10}H^4(NO^2)^4$ Tetranitronaphtalin. — $C^{10}H^7NH^2$ Amidonaphtalin, Naphtylamin. — $H^6C^{10}\begin{cases}-OH\\-NH^2\end{cases}$ Oxynaphtylamin. — $H^6C^{10}\begin{cases}-NH^2\\-NH^2\end{cases}$ α- u. β-Diamidonaphtalin, Naphtidin. — $\begin{matrix}H^7C^{10}\text{-}N\\ \vert\\ H^2NH^6C^{10}\text{-}N\end{matrix}$ Amidoazonaphtalin.

$H^7C^{10}SO^3H$ α- und β-Naphtalinsulfosäure.

$3C^{10}H^7NH^2 - 3H^2 = C^{30}H^{21}N^3$
Amidonaphtalin. Naphtalinroth-Base.

$H^7C^{10}OH$ α- und β-Naphtol. — $H^7C^{10}OC^2H^5$ α- und β-Naphtoläthyläther. — $O^2NH^6C^{10}OH$ α- und β-Nitronaphtol. — $(O^2N)^2H^5COH$ α- und β-Dinitronaphtol. — $H^6C^{10}(OH)^2$ Dioxynaphtalin, Naphtodioxyd.

$Cl^2H^4C^{10}\begin{cases}-O\\ \vert\\ -O\end{cases}$ Dichlornaphtochinon. — $Cl^2H^4C^{10}\begin{cases}-OH\\-OH\end{cases}$ Dichlornaphtodioxyd. — $HOClH^4C^{10}\begin{cases}-O\\ \vert\\ -O\end{cases}$ Chloroxynaphtalinsäure. — $(HO)^2H^4C^{10}\begin{cases}-O\\ \vert\\ -O\end{cases}$ Dioxynaphtochinon, Naphtazarin.

$(HO)^3H^3C^{10}\begin{cases}-O\\ \vert\\ -O\end{cases}$
α- und β-Trioxynaphtochinon

[A. A. de Aguiar u. Al. G. Bayer (*Deutsche Ges. Ber.* 1871, 438)].

Den Chinonen reihen sich folgende Naphtalinderivate von Graebe u. Ludwig (*Ann. Pharm.* 1870, 154, 303) an:

$HOH^5C^{10}\left\{\begin{matrix}-NH^2\\ \mid \\ -NH^2\end{matrix}\right.$ Diamidonaphtol.	$HOH^5C^{10}\left\{\begin{matrix}-NH\\ \mid \\ -NH\end{matrix}\right.$ Diimidonaphtol.	$HOH^5C^{10}\left\{\begin{matrix}-NH\\ \mid \\ -O\end{matrix}\right.$ Oximidonaphtol.
$HOH^5C^{10}\left\{\begin{matrix}-NH^2\\ -OH\end{matrix}\right.$ Amidooxynaphtol.	$HOH^5C^{10}\left\{\begin{matrix}-O\\ \mid \\ -O\end{matrix}\right.$ Oxynaphtochinon, Naphtalinsäure.	$HOH^5C^{10}\left\{\begin{matrix}-OH\\ -OH\end{matrix}\right.$ Trioxynaphtalin, Dioxynaphtol.

$H^7C^{10}CH^3$ Methylnaphtalin.	$H^7C^{10}CH^2NH^2$ Menaphtylamin.	$H^7C^{10}\text{-}Hg\text{-}C^{10}H^7$ Quecksilbernaphtyl.	$H^7C^{10}\text{-}C^{10}H^7$ α- und β-Dinaphtyl.

$H^7C^{10}CN$ α- und β-Cyan-naphtalin.	$H^7C^{10}\text{-}COOH$ α- und β-Monaphtoxylsäure, Naphtonsäure.	$HOH^6C^{10}\text{-}COOH$ α- und β-Carbonaphtol-säure.

Darmstädter u. Wichelhaus (*Deutsche Ges. Ber.* 1869, 358) haben vier Dicyannaphtaline $H^6C^{10}\left\{\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right.$ erhalten: 1. aus Monobromnaphtalinsulfosäure; 2. aus gebromter α-Naphtalinsulfosäure; 3. aus gebromter β-Naphtalinsulfosäure; 4. aus Naphtalindisulfosäure, und die aus der ersten Cyanverbindung dargestellte Dicarbonaphtalinsäure oder Naphtalindicarboxylsäure $H^6C^{10}\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right.$ untersucht.

Das *Pyren* $C^{16}H^{10}$ von Graebe (*Ann. Pharm.* 1871, 158, 285), dessen Formel durch die zu 7·2 beobachtete [Graebe (*Deutsche Ges. Ber.* 1872, 16)] Dampfdichte, während die Rechnung 7·0 verlangt, bestätigt wird, scheint als Phenylennaphtalin $H^6C^{10}C^6H^4$ angesehen werden zu müssen. Es leiten sich von ihm ab: Nitrosubstitutionsproducte und Bromsubstitutionsproducte, ein Pyrenchinon $C^{16}H^8(O^2)''$. Es würde demselben folgende oder eine ähnliche Formel zukommen, welche die Analogie mit Naphtalin, Anthracen und Chrysen deutlich zur Anschauung bringt:

```
        H    H
        C    C
      //  \ /  \\
    HC     C     CH
     |     ||    |
    HC     C     C
      \\  / \  // \
        C    C     C
        H     \  //  \
               C     CH
               |     ||
              HC     CH
                \\  /
                  C
                  H
```

Dasselbe ist isomer mit Diacetenylphenyl [Glaser (*Deutsche Ges. Ber.* 1869, 423)] $H^5C^6\text{-}C{\equiv}C\text{-}C{\equiv}C\text{-}C^6H^5$.

Anthracen und dessen Abkömmlinge.

Nach Graebe u. Liebermann (*Ann. Pharm.* 1870, Suppl. 7, 257 bis 322; 1871, 160, 121).

Den einfachsten Grundtypus für eine dritte Gruppe aromatischer Verbindungen bildet der Kohlenwasserstoff Anthracen $C^{14}H^{10}$, welcher sich in entsprechender Weise von dem Benzol herleitet wie das Naphtalin. Während nämlich letzteres durch zwei Benzolringe dargestellt wird, welche zwei Kohlenstoffatome gemeinsam haben, ist das Anthracen aus drei Benzolringen zusammengesetzt, von denen der zweite und der dritte, wie der erste und der zweite, je zwei Kohlenstoffatome gemeinsam besitzen:

```
      H   H
      C   C
    //  \/  \\
  HC    C    CH
   |    ||    |
  HC    C    C
    \\  /\\  / \
      C   C     CH       = Anthracen C¹⁴H¹⁰.
      H   |     ||
         HC     CH
           \\  /
             C
             H
```

Die Entstehung des Anthracens aus 2 Mol. Benzylchlorid [Limpricht (*J. B.* 1866, 592)]:

$$4C^7H^7Cl = 4HCl + C^{14}H^{14} + C^{14}H^{10}$$

Benzylchlorid. Anthracen.

erklärt sich ganz einfach bei Annahme dieser Structurformel. Aus jedem von zwei Benzolkernen tritt ein Wasserstoffatom aus, und es lagern sich die beiden Kerne an einander wie bei der Bildung von Diphenyl aus Benzol. Gleichzeitig spaltet sich von jeder Seitenkette ein Molekül Salzsäure ab und indem die beiden Kohlenstoffatome sich mit zwei Valenzen an einander lagern, entsteht der mittlere Benzolkern:

```
                  H
                  C    CH(HCl)
                //  \ / :
Benzylchlorid  HC    C    CH(HCl)
               |     ||   |
               HC    C(H) C
                 \\  / \\ / \
                  C (H)C     CH   Benzylchlorid.
                  H   |      ||
                     HC      CH
                       \\   /
                          C
                          H
```

Denkt man sich in den vorstehenden Formeln der beiden Moleküle Benzylchlorid die eingeklammerten Chlor- und Wasserstoffatome fortgenommen

und die Kohlenstoffatome, wie durch die punctirten Linien angedeutet, verbunden, so erhält man nach GRAEBE u. LIEBERMANN (*Deutsche Ges. Ber.* 1868, 50) die obige Formel für Anthracen. Es ist nämlich nicht zulässig, in Folge der erwähnten Entstehungsweise des Anthracens dasselbe als ein Acetylen zu betrachten, in dem die beiden Wasserstoffatome durch Phenyl ersetzt seien, $H^5C^6{-}C{\equiv}C{-}C^6H^5$, da das Anthracen, beziehungsweise dessen Abkömmling, das Alizarin, bei der Oxydation Phtalsäure liefert, deren Entstehung zwei an benachbarten Stellen eines Benzolrings befindliche Kohlenstoffatome voraussetzt. Zudem ist jetzt auch das Tolan von LIMPRICHT u. SCHWANERT (*Ann. Pharm.* 1868, 145, 347) dargestellt worden, welches nach Bildung und Eigenschaften unzweifelhaft als Diphenylacetylen anzusehen ist.

Auch die Synthese des Anthracens aus Styrol und Benzol von BERTHELOT

$$\underset{\text{Benzol.}}{C^6H^6} + \underset{\text{Styrol.}}{C^8H^8} = 2H^2 + \underset{\text{Anthracen.}}{C^{14}H^{10}}$$

erscheint am einfachsten bei Annahme obiger Structurformel

```
        H   H(H)
        C    C
      //  \ . //\
    HC     C(H) CH
    | Benzol ||   |
    HC     C(H) C
      \\  /. //  \
      C (H)C      CH
      H     | Styrol ||
           HC      CH
             \\  /
               C
               H
```

Denkt man sich in den vorstehenden Formeln für je ein Molekül Benzol und Styrol die eingeklammerten Wasserstoffatome, wie durch die punctirten Linien angedeutet, verbunden, so erhält man die obige Formel für Anthracen.

Das Anthracen nimmt bei der Oxydation an Stelle zweier Wasserstoffatome zwei Sauerstoffatome auf und geht in Anthrachinon $C^{14}H^8(O^2)''$ über, aus dem weiterhin eine Anthrachinonmonosulfosäure und -Disulfosäure dargestellt und welches auch in Anthrahydrochinon $C^{14}H^{10}(O^2)''$ übergeführt worden ist. Dieses Anthrachinon entsteht auch durch Oxydation der Anthracenmonocarbonsäure $H^9C^{14}(OCOH)$. Die gegebene Molekularformel des Anthrachinons wird durch die Dampfdichtebestimmung von GRAEBE (*Deutsche Ges. Ber.* 1872, 16) bestätigt, welche den Beobachtungswerth 7·33 ergab, während der Formel $C^{14}H^8O^2$ die theoretische Dichte 7·20 entspricht. In dem Dibromanthrachinon $C^{14}H^6Br^2(O^2)''$ oder in der Anthrachinondisulfosäure $C^{14}H^6(SO^3H)^2(O^2)''$ wird durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd das Brom oder SO^3H durch Hydroxyl vertreten unter Bildung von Alizarin $C^{14}H^6(OH)^2(O^2)''$. Dem Purpurin kommt die Formel $C^{14}H^5(OH)^3(O^2)''$, dem Pseudopurpurin die Formel $C^{14}H^4(OH)^4(O)''^2$ zu. In allen diesen und anderen Anthracenabkömmlingen ist der Kohlenstoffkern des Anthracens unverändert erhalten, wie die Rückbildung von Anthracen beim Erhitzen z. B. von Anthrachinon oder von Alizarin oder der hiermit isomeren Chrysophansäure mit Zinnstaub beweist.

Chrysen und dessen Abkömmlinge.

Nach LIEBERMANN (*Ann. Pharm.* 1871, 158, 299).

Auch von einem vierten Kohlenwasserstoff, nämlich von dem Chrysen $C^{18}H^{12}$, welches seiner Molekularformel nach mit dem Anthracen $C^{14}H^{10}$, dem Naphtalin $C^{10}H^{8}$, dem Benzol $C^{6}H^{6}$ in eine Reihe von der Zusammensetzungsdifferenz $C^{4}H^{2}$ gehört, hat man Abkömmlinge dargestellt, welche den Derivaten der anderen genannten Kohlenwasserstoffe entsprechen. Hiernach könnte man dem Chrysen folgende Structurformel geben:

```
                H
                C
              //  \
            HC     CH
     H       |  II ||
     C       C     CH
   //  \   /   \\ /
 HC      C       C
  |   I  ||      |       = C¹⁸H¹² Chrysen.
 HC      C       C
   \\  /   \  //  \
     C       C     CH
     H       | III ||
            HC     CH
              \\  /
                C
                H
```

Diese Formel würde noch eine weitere Stütze erhalten, wenn sich das erwähnte, aus den höchst siedenden Theilen des Steinkohlentheers dargestellte Chrysen als identisch erweisen sollte mit dem beim Durchleiten von Benzoldampf durch eine lebhaft rothglühende Porzellanröhre erhaltenen Chrysen. Es würde dann die obige Constitutionsformel auch die Vereinigung der Benzolringe I, II, III unter Wasserstoffaustritt zum Ausdruck bringen.

Von dem Chrysen leiten sich ab: Mononitrochrysen $C^{18}H^{11}(NO^{2})$; Tetranitrochrysen $C^{18}H^{8}(NO^{2})^{4}$; Chrysochinon $C^{18}H^{10}(O^{2})''$, welches ohne Kohlenstoffabspaltung bei der Oxydation durch Chromsäure aus dem Chrysen entsteht und durch Erhitzen mit Zinkstaub wieder in dasselbe zurückgeht; Dichlorchrysochinon $C^{18}H^{8}Cl^{2}(O^{2})''$ und Dekachlorchrysen $C^{18}H^{2}Cl^{10}$; Tetranitrochrysochinon $C^{18}H^{6}(NO^{2})^{4}(O^{2})''$. Kocht man Chrysen mit einem sehr großen Ueberschuß von Chromsäure in Eisessig, so bildet sich Phtalsäure $H^{4}C^{6}\begin{cases}COOH\ (1)\\ COOH\ (2)\end{cases}$.

Anderweitige chemische Anschauungen.

Den seitherigen Betrachtungen über die Constitution der chemischen Verbindungen liegt die Annahme einer, auf in Gasform beständige Verbindungen sich stützenden, constanten Werthigkeit der Elementatome zu Grunde, deren Wahl S. 77, 80 begründet wurde. Es ist aber unter den Chemikern auch die schon S. 78 kurz erörterte Anschauung vielfach verbreitet, wonach die Valenz eine wechselnde Eigenschaft der Elementatome darstellt. Es liegt nahe, daß vom Standpunct der wechselnden Valenz aus die Vorstellungen über die Anordnung der elementaren Atome in complicirter zusammengesetzten Verbindungen mehr der Willkür überlassen bleiben, da für die Atome der zusammensetzenden Elemente häufig die Wahl zwischen mehreren Werthigkeiten freisteht. Dieser Spielraum für beliebige Annahmen wird noch dadurch erweitert, daß die einer wechselnden Valenz huldigenden Chemiker für die Bestimmung der verschiedenen Beträge der Werthigkeit sich zudem vielfach auf Verbindungen stützen, welche in Gasform entweder überhaupt nicht bestehen oder nur innerhalb enger Temperaturgrenzen in beschränktem Maße beständig sind; während man dagegen die Bestimmung der constanten Werthigkeit oder des absoluten Bindungsvermögens in letzter Linie auf beständige gasförmige Verbindungen zu gründen versucht.

In Folge des angedeuteten Spielraums für verschiedene Auffassungen gehen denn auch die Anschauungen der Anhänger einer wechselnden Valenz bezüglich der Annahme der verschiedenen Werthigkeiten für jedes einzelne Element und der Wahl unter denselben für seine verschiedene Verbindungen vielfach aus einander. Deshalb erscheint es aber auch als unausführbar, die verschiedenen Standpuncte der einzelnen Anhänger einer wechselnden Valenz alle zu kennzeichnen. Daher beschränken sich die nachfolgenden Mittheilungen darauf, verschiedene Stufen der auf dem Boden einer wechselnden Valenz erwachsenen chemischen Anschauungen darzulegen durch näheres Eingehen auf die Ansichten einzelner Chemiker, welche in öfteren oder ausführlicheren Entwicklungen ihrer theoretischen Ansichten verschiedene Gestaltungen der Lehre von der wechselnden Valenz vertreten.

Es mögen die zu schildernden Auffassungen hinreichen, sowohl um die Beziehungen und Unterschiede der Lehre von der constanten Werthigkeit und derjenigen von der wechselnden Valenz sowie der verschiedenen Abstufungen der letzteren unter sich hervortreten zu lassen, als auch um das Verständniß solcher Anschauungen vorzubereiten, welche wegen ihrer Aehnlichkeit mit den dargelegten nicht unmittelbar behandelt wurden.

Die Anschauungen von Wurtz.

AD. WURTZ (*Dictionnaire de chim. pure et appl.* 1868, bei Atomicité, 448 fl faßt die Werthigkeit nicht, wie wir es seither durchgehends gethan habei als absolutes Bindungsvermögen, sondern als den Ausdruck der jeweili stattfindenden Bindung, als den jeweiligen Bindungswerth oder Substitu tionswerth. Dem gemäß legt er dem nämlichen Element in seinen vei schiedenen Verbindungen verschiedene Werthigkeit bei. So ist nach WURT im Jodmonochlorid JCl das Jod einwerthig, im Jodtrichlorid JCl^3 und Jod triacetyl $J(C^2H^3O)^3$ dreiwerthig. Im Sumpfgas CH^4 wird der Kohlenstoi als vierwerthig, im Kohlenoxyd CO als zweiwerthig angenommen. — Folgerichtiger Weise müßte es auch gestattet sein, in dem Kohlenoxyd CO den Koh lenstoff als vierwerthig und den Sauerstoff als ebenfalls vierwerthig aufzufassen. — Im Ammoniak NH^3, Phosphorwasserstoff PH^3, Antimontrichlorid $SbCl^3$ er scheinen dieselben Elemente als dreiwerthig, welchen im Salmiak NH^4Cl, im Phosphorpentachlorid PCl^5, im Antimonpentachlorid $SbCl^5$ Fünfwerthig keit zukommt. In dem Acetylen $H\text{-}\overset{II}{C}\text{-}\overset{II}{C}\text{-}H$ wird nur zweiwerthiger Kohlenstoff angenommen, in dem Aethyliden $\begin{array}{c}H\\ H\text{-}\overset{IV}{C}\text{-}\overset{II}{C}\text{-}H\\ H\end{array}$ zweiwerthiger neben vierwerthigem, in dem Dibromid des Aethylidens $\begin{array}{c}H\ Br\\ H\text{-}C\text{-}C\text{-}H\\ H\ Br\end{array}$ wie in dem Tetrabromid des Acetylens $\begin{array}{c}Br\ Br\\ H\text{-}C\text{-}C\text{-}H\\ Br\ Br\end{array}$ nur vierwerthiger.

Demnach ließe sich in dem Benzol eine geschlossene Kette von abwechselnd zweiwerthigen und vierwerthigen Kohlenstoffatomen annehmen:

$$\begin{array}{ccc} & H^2 & \\ & C^{IV} & \\ C^{II} & & C^{II} \\ H^2C^{IV} & & C^{IV}H^2 \\ & C^{II} & \end{array} = \text{Benzol } C^6H^6.$$

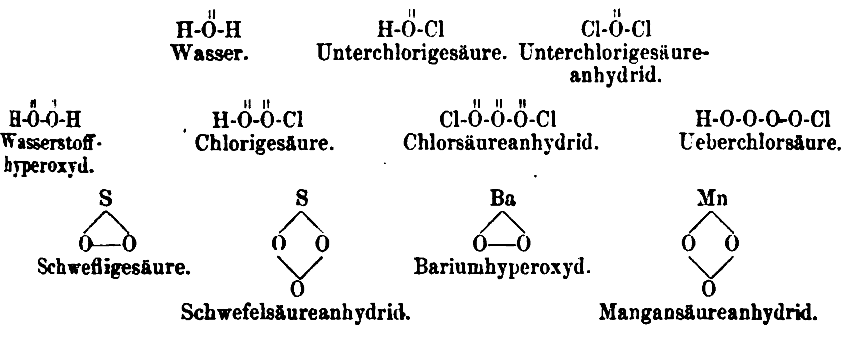
Durch Aufnahme von $3Br^2$ würden dann im Benzolhexabromid $C^6H^6Br^6$ sämmtliche Kohlenstoffatome wieder vierwerthig sein.

Doch läßt WURTZ für das Benzol auch die Kekulé'sche Formel mit abwechselnd einfacher und doppelter Bindung der Kohlenstoffatome zu, welche in genügender Weise von der Constitution (complication moléculaire) zahlreicher Kohlenwasserstoffe und überhaupt organischer Verbindungen Rechenschaft gebe.

In dem Ammoniumcyanat $H^4\overset{V}{N}\text{-}\overset{III}{N}\text{=}CO$ wäre nach WURTZ gleichzeitig dreiwerthiger und fünfwerthiger Stickstoff, und nach der Umwandlung

dieses Salzes in Harnstoff $H^2\overset{'''}{N}$-$(CO)''$-$\overset{'''}{N}H^2$ wären die beiden Stickstoffatome dreiwerthig.

Während so WURTZ die Werthigkeit desselben Elements verschieden annimmt, je nachdem sie Ihm in den verschiedenen Verbindungen erscheint, weicht Derselbe doch in der Praxis nicht sehr weit ab von den Formulirungen der Chemiker, welche constante Werthigkeiten zu Grunde legen. So giebt Derselbe (*a. a. O.* 451) z. B. folgende Constitutionsformeln:



Blomstrand's Anschauungen.

Die nachstehend darzulegenden Ansichten sind von C. W. BLOMSTRAND (*Die Chemie der Jetztzeit*, Heidelberg 1869) in einem besonderen Werke entwickelt worden. Dieselben werden mehrfach von anderen Chemikern, wenigstens in ihren Hauptzügen, getheilt und liegen der Schreibweise der Formeln in dem speciellen Theile dieser sechsten Auflage von Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie zu Grunde.

WURTZ (*ebendas.* 148) hatte sich bezüglich der Begriffsfassung von Werthigkeit folgendermaßen geäußert: „Je définirai l'atomicité, considérée dans les éléments, *l'équivalence des atomes;* c'est-à-dire *leur valeur de combination ou de substitution.* Cette valeur peut changer pour un seul et même élément, suivant les combinaisons où il est engagé." In den hiernach gestatteten Consequenzen war aber WURTZ, wie soeben angedeutet wurde, nicht weit gegangen.

BLOMSTRAND (*a. a. O.* 184) hält die von WURTZ gegebene Definition des Atomicitätsbegriffs für unbedingt richtig, ist aber der Ansicht, daß derselbe eine viel größere Tragweite besitze, als WURTZ bis jetzt zugeben zu dürfen geglaubt habe.

Ein kleiner Rest der Anschauungen von den Anhängern einer constanten Werthigkeit findet sich bei BLOMSTRAND insofern noch vor, als z. B. der Sauerstoff als nur zweiwerthiges und der Wasserstoff als nur einwerthiges Element betrachtet wird: „Der flüchtigste Blick auf die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen giebt uns also zu erkennen, daß der

Atomwerth nur in Ausnahmefällen, wie vor Allem beim Sauerstoff, Wasserstoff und Fluor, unverändert ist“ (*a. a. O.* 102).

Blomstrand sucht durch thatsächliche Gründe zu beweisen, und zwar hält Er dies für seine ohne Frage wichtigste Aufgabe, „daß auch die Sauerstoffverbindungen, deren genaue Kenntniß der älteren Theorie immer die Hauptsache war, mit sehr wenigen Ausnahmen, ganz denselben atomistischen Bau besitzen müssen, wie die Verbindungen mit Wasserstoff und Chlor, d. h. mit anderen Worten, daß auch die Zahl der Sauerstoffatome einer Verbindung unerläßlich von der inneren Natur oder von der Atomigkeit des Elementes, woran sie gebunden sind, abhängt; daß also bei der Feststellung des Atomwerthes die Sauerstoffverbindungen ebenso bestimmt maßgebend sein müssen, wie die Verbindungen der einatomigen Radikale“ (*a. a. O.* 184); „daß die von Alters her bekannten anorganischen Verbindungen als wahre Ausdrücke des Atomwerthes der betreffenden Elemente angesehen werden müssen, und daß dieser Atomwerth am sichersten und vollständigsten aus den Sauerstoffverbindungen abgeleitet wird, weil kein anderes Element wie dieses beinahe über das ganze Gebiet der Chemie seine Verbindungsfähigkeit ausdehnt“ (*a. a. O.* 183).

Indem somit Blomstrand eine kettenförmige Anordnung von Sauerstoffatomen, wie sie S. 187 z. B. von Wurtz gegeben ist, im Allgemeinen ausschließt, ist Er jedoch der Ansicht, daß beim Wasserstoffsuperoxyd H^2O^2 ein Fall vorliege, „wo die Lagerung der Atome anormal ist, die Sättigung gewissermaßen unnatürlich, ein Fall endlich, wo schon die Eigenschaften der Verbindung die Annahme veranlassen können, daß der überschüssige Sauerstoff theilweise nach Art einer Kette sich selbst binde“ (*a. a. O.* 181). Blomstrand nimmt daher in dem Mangansuperoxyd MnO^2 und Bariumsuperoxyd BaO^2 die z. B. in ihren Chloriden $MnCl^2$ und $BaCl^2$ zweiwerthigen Metalle Mangan und Barium als vierwerthig an und sieht in sämmtlichen Superoxyden derselben Zusammensetzung RO^2 ganz regelmäßige Oxyde eines vieratomigen Elementes. Dagegen fordert nach Ihm das Bestehen des Wasserstoffsuperoxyds nicht die Annahme eines zweiwerthigen Wasserstoffs, einerseits wegen der Eigenschaften des Wasserstoffsuperoxyds selbst, insbesondere wegen seiner leichten Zersetzbarkeit, andererseits wegen des gleichzeitigen Bestehens des Acetoylsuperoxyds $C^2H^3\overset{\|}{O}.\overset{\|}{O}.\overset{\|}{O}.C^2H^3O$ und des Benzoylsuperoxyds, deren entsprechende Wasstoffverbindung eben das Wasserstoffsuperoxyd H.O.O.H ist.

Blomstrand (*a. a. O.* 154) hält sich zu der Annahme berechtigt, daß, ganz abnorme Verbindungen ausgenommen, die höchste Zahl der an ein Element gebundenen Sauerstoffatome durch die Natur des mehratomigen Elementes selbst bestimmt sei. Anderenfalls wäre es ein ganz eigenthümlicher Zufall, daß in sämmtlichen Fällen ohne Ausnahme, wo man, die ursprüngliche typische Auffassung außer Acht lassend, wegen der Existenz von Wasserstoff-, Chlor- und ähnlichen Verbindungen eine höhere Atomigkeit angenommen hat, ganz dieselbe Zahl erhalten worden sei, welche man andererseits aus der höchsten Sauerstoffverbindung hergeleitet hatte. Könnten sich die Sauerstoffatome, wie die des Kohlenstoffs, regelmäßig kettenförmig, also in ganz unbestimmter Zahl an einander lagern, so wäre

schwierig einzusehen, warum Kohlensäure, Salpetersäure, Arsen- und Phosphorsäure sich auf keine Weise höher oxydiren lassen.

„*Die Zusammensetzung der Verbindungen mit Chlor, Wasserstoff, Sauerstoff etc. entscheidet über die in dem besonderen Falle anzunehmende Sättigungscapacität.* Das Chrom wird im Oxydul 2-, in der Säure 6-atomig, Eisen im Oxyde 6-atomig, Stickstoff im Ammoniak 3-, in der Salpetersäure 5-atomig, Schwefel im Schwefelwasserstoff, in der schwefligen Säure und Schwefelsäure 2-, 4- und 6-atomig, Quecksilber (Hg) im Oxyde 2-atomig, Quecksilber (Hg) im Oxydule ebenfalls 2-atomig, Kohle in der Kohlensäure 4-, im Kohlenoxyd 2-atomig" (*a. a. O.* 103). „Bei Kenntniß der Chlorverbindungen Cl^2O, Cl^2O^3, Cl^2O^5, Cl^2O^7 müssen wir zu der Folgerung berechtigt sein, daß das Chlor ein-, drei-, fünf- und siebenatomig wirken könne; die Formeln MnO, Mn^3O^4, Mn^2O^3, MnO^2, MnO^3, Mn^2O^7 lassen sich gemäß der neueren atomistischen Auffassungsweise auch folgendermaßen lesen: das Mangan wirkt mit seinem einfachen Atom 2-, 4- und 6-atomig, mit zwei Atomen 6- und 14-atomig, mit drei Atomen 8-atomig etc. *Das Gesetz der Atomigkeit ist nur ein veränderter Ausdruck des Gesetzes der multiplen Proportionen*" (*a. a. O.* 584).

In der Ueberchlorsäure und deren Anhydrid nimmt Blomstrand (*a. a. O.* 167) ein 7-atomiges Chlor an $H.O.JO^3$; ebenso ein 7-atomiges Jod für die überjodsauren Salze: einbasische Ueberjodsäure $R.O.JO^3$, dreibasisches Salz $R^3.O^3.JO^2$, fünfbasisches Salz $R^5.O^5.JO$, deren wechselnde Zusammensetzung Er sonach nicht mehr auffallend findet, wenn auch die sehr leichte Beweglichkeit der Atome einigermaßen ungewöhnlich erscheine.

Für die wichtigeren in Frage stehenden Körper, bei denen ein fünfatomiges Jod die Zusammensetzungsart bedinge, führt Blomstrand (*a. a. O.* 170) folgende atomistische Formelgleichungen an:

$$2(\overset{I}{K}.O.\overset{V}{J}O^2) + (\overset{V}{J}O^2)^2O = \overset{I}{K}^2.O^2.\overset{V}{J}^4O^9\ (KO,JO^5 + JO^5),$$

$$\overset{I}{K}.O.\overset{V}{J}O^2 + (\overset{V}{J}O^2)^2O = \overset{I}{K}.O.\overset{V}{J}^3O^7\ (KO,JO^5 + 2JO^5),$$

$$4(\overset{I}{K}.O.\overset{V}{J}O^2) + 2HCl = \overset{I}{K}^4.O^4.\overset{V}{J}^4O^7Cl^2\ (KCl + KO,2JO^5) + H^2O.$$

Unter Annahme eines 4- und 6-atomigen Schwefels erklärt Blomstrand (*a. a. O.* 157) die Verbindungen des Sulfuryl- und Thionylradikals, z. B. Schwefelsäure $H.O.SO^2.O.H$, Methylschwefelsäure $CH^3.SO^2.O.H$, saurer schwefligsaurer Methyläther $CH^3.O.SO.O.H$, methylschweflige Säure $CH^3.SO.O.H$.

Wie die meisten Chemiker schreibt auch Blomstrand (*a. a. O.* 54) dem Kohlenstoff die Eigenschaft zu, mittelst Aneinanderbindung mehrerer Atome neue Radikale oder, wenn man so wolle, neue Grundlagen zu Radikalen verschiedener Art hervorzurufen. Es läßt sich aber nach Ihm denken, daß von den an einander gebundenen Kohlenstoffatomen ein oder mehrere zweiatomig (wie C in CO) wirken. Die Sättigungscapacität des ganzen Complexes müsse sich dann erniedrigen; z. B. $\overset{IV}{C}.\overset{II}{C}.\overset{IV}{C}$ würde $(C^3)^{VI}$ statt $(C^3)^{VIII}$ ergeben. Vielleicht aus diesem Grunde wirke C^3H^5 als Allyl einatomig. Aber die Erniedrigung der Sättigungscapacität kann auch darauf

beruhen, daß sich die Kohlenstoffatome sämmtlich oder theilweise mit mehr als einer Atomeinheit binden. Das 6-atomige (statt 14-atomige) C^6 in den Phenylverbindungen könne so am einfachsten erklärt werden.

Auch verschiedene mehratomige Elemente könnten auf dieselbe Weise in Verbindung treten. Im Cyan z. B. bände sich C und N vollständig bis auf eine rückständige Atomeinheit und CN wirke einatomig. C und N könnten sich aber auch mit je einer Atomeinheit binden; CN wirke im Methylamin $H^3\overset{\frown}{C.N}H^2$ 5-atomig oder in den Salzen $H^3\overset{\frown}{C.N}H^3Cl$ 7-atomig. Wenn auf dieselbe Weise Kohlenstoff und Schwefel, C^{IV} und S^{VI}, zu einem neuen Ganzen zusammentreten, so müsse der so entstandene Complex achtatomig wirken, $(CS)^{VIII}$ z. B. in der Methylschwefelsäure $H.O.O^2\overset{\frown}{S.C}H^3$ u. s. w.

„Wir können somit diejenigen Radikale gepaart nennen, welche zwei oder mehrere Atome desselben oder verschiedener mehratomiger Elemente als Grundlage enthalten. Es sind dieses die zusammengesetzten Radikale zweiter Ordnung. Nicht nur das Radikal der Methylschwefelsäure $O^2\overset{\frown}{S.C}H^3$, sondern auch das Acetoyl $O\overset{\frown}{C.C}H^3$, das Aethyl $H^3\overset{\frown}{C.C}H^2$, sogar das Eisen $(\overset{\frown}{Fe.Fe})$ im Eisenoxyde u. s. w. können also als gepaarte Radikale aufgefaßt werden" (*a. a. O.* 55).

In Betreff der Molekülverbindungen äußert sich Blomstrand folgendermaßen: „Uebrigens kann die Annahme von molekularen Verbindungen nicht für überflüssig gehalten werden. Man hat ihre Existenz angenommen, seitdem man die materiellen Körper als chemische Verbindungen auffassen lernte. Man wird sie wahrscheinlich immer annehmen müssen, obgleich seit den Errungenschaften der letzten Jahrzehnte in mehr und mehr beschränkter Zahl. *Es ist die Aufgabe der neueren Chemie geworden, die früher mehr oder minder entschieden molekular aufgefaßten Verbindungen atomistisch, d. h. aus der Sättigungscapacität der Grundstoffe zu erklären*" (*a. a. O.* 126). „Bei streng consequenter Anwendung des neu gewonnenen Princips der atomistischen statt molekularen Auffassung ist man also zu der Annahme der zweiatomig wirkenden Elemente O und S, der dreiatomigen N und P, der vieratomigen C und S, der fünfatomigen N und P, des sechsatomigen S, neben den einatomigen H, Cl, geführt worden. . . . Es kann in Bezug auf die atomistische Auffassung ein jeder Chemiker da stehen bleiben, wo er eben stehen bleiben will" (*a. a. O.* 130).

Blomstrand (*a. a. O.* 401) giebt folgende tabellarische Uebersicht der Grundstoffe mit gleichzeitiger Berücksichtigung der Sättigungscapacität und der elektrochemischen Verhältnisse:

A. Wasserstoffgruppe.

Fluor.	*Stickstoff.*	*Gold.*	*Wasserstoff.*	*Silber.*	*Kalium.*
Fl 1	N (1), 3, 5	Au (1), 3	H 1	Ag 1, (3)	Li 1
	P „ „				Na 1, (3)
Chlor.	As „ „			*Thallium.*	K 1, (3) (5)
Cl 1, (3), 5, 7	Sb „ „			Tl 1, 3	Rb „ „
Br „ „	Bi „ „				Cs „ „
J „ „					
	Tantal.				
Vanadin.	Ta (3), 5				
Vd (1), 3, 5	Nb 3, 5				
	Bor.				
	Bo 3				

B. Sauerstoffgruppe.

Sauerstoff.	*Kohlenstoff.*	*Platin.*	*Quecksilber.*	*Barium.*
O 2	C (2), 4	Os (2), 4, 6, (8)	Hg 2 ($\overset{\text{II}}{R}$, $\overset{\text{II}}{R}$)	Ca 2
		Ru „ „	Cu „ „ „	Sr 2, (4)
Schwefel.	*Kiesel.*	Jr (2), 4		Ba „
S 2, 4, 6	Si (2), 4	Rh „	*Blei.*	
Se „ „	Ti „	Pt „	Pb 2, (4)	
Te „ „	Zr „	Pd 2, 4		
Wolfram.	*Zinn.*			
W (4), 6	Sn 2, 4			
Mo (2), 4, 6, (8)				
Eisen.				
Cr (2), 4, 6				
Mn 2, 4, 6, (8)				
Fe 2, 4, (6)				
Kobalt.				
Co 2, (4)				
Ni „				
Zink.				
Zn 2				
Mg „				

Von nicht angeführten Elementen wäre z. B. Aluminium in die Nähe der Eisengruppe zu führen, deren mittlerer Verbindungsstufe es allein entspreche; das Uran gehöre entweder zu den Eisenmetallen oder bilde ein besonderes Glied in der ersten Hauptabtheilung, das Beryllium wäre dem Aluminium oder den Magnesiummetallen analog u. s. w.

Man sehe leicht, daß bei dieser Vertheilung der Elemente sowohl von links nach rechts, wie von oben nach unten das elektrochemisch Negative zum Positiven übergehe.

Die Zahlen neben den Buchstabenzeichen geben die mehr oder minder vorwaltende Sättigungscapacität an. Es lasse sich der nahe Zusammenhang mit den elektrochemischen Verhältnissen kaum übersehen. Je entschiedener positiv oder negativ, desto entschiedener ein- oder zweiatomig. Möge man das qualitative oder quantitative Verhalten berücksichtigen, so könne man nicht umhin, die negativen Combustoren (die Haloïde und Amphide) und die kräftig positiven Alkalimetalle (die K- und Ba-Gruppen) mit ihren näheren Verwandten von den in der Mitte liegenden mehr oder weniger elektrochemisch unbestimmten Elementen zu unterscheiden. Jene treten in der Regel einfach wirkend oder als selbstständige Radikale ein- oder zweiatomig auf, diese wirken meistens mehratomig, indem sie als Grundlage zur Entstehung von zusammengesetzten Radikalen dienen, welche gelegentlich die Rolle der einfach wirkenden übernehmen.

Kolbe's Anschauungen.

Theilweise ganz eigenthümlich sind die Anschauungen Kolbe's, auf die hier kurz eingegangen werden soll, weil zahlreiche und wichtige Experimentaluntersuchungen aus Kolbe's Laboratorium in der ihnen entsprechenden Ausdrucksweise und Formulirung veröffentlicht wurden und werden.

Bezüglich der *Werthigkeit der Elemente* macht Kolbe (*J. pr. Chem.* 1870 [2], 1, 435) folgende gelegentliche Bemerkungen: „Jedes Element besitzt eine höchste Sättigungscapacität, Valenz. Ob wir diese vom Kohlenstoff, Schwefel, Stickstoff u. a. bereits kennen, und ob es nicht Verbindungen giebt, worin der Kohlenstoff als fünfwerthiges, der Schwefel als siebenwerthiges und der Stickstoff als mehr wie fünfwerthiges Element fungirt, ist eine offene Frage, die nicht durch Speculation, noch durch eine vereinzelte, verschieden zu interpretirende Beobachtung erledigt werden kann. Weit entfernt, dem drei- und fünfwerthigen Stickstoff von vornherein die Fähigkeit absprechen zu wollen, Verbindungen eingehen zu können, in welchen er mit mehr als fünf, z. B. sieben, Valenzen fungirt, halte ich doch die Schlußfolgerung, daß, wenn man den Stickstoff als fünfwerthiges Element gelten lasse, man denselben im Tetraäthylammoniumtribromid siebenwertig annehmen *müsse*, für nicht hinlänglich begründet. Ich begnüge mich in dieser Hinsicht darauf hinzuweisen, daß die Verbindung von zwei Atomen Brom ein Molekül bildet. Ein Molekül Brom aber ist ein gesättigter Körper, und in dieser Beziehung einem Molekül Wasser zu vergleichen. Niemand würde aus der Thatsache, daß Chlornatrium unter Umständen sich mit zwei Molekülen Wasser verbindet, folgern wollen, daß das Natrium in dieser Verbindung ein mehrwerthiges Element sei. Man ist gewöhnt, neutrale Salze mit Wasser chemisch sich vereinigen zu sehen, und hat bislang weniger häufig beobachtet, daß ein aus Atomen eines und desselben Elements zusammengesetztes Molekül in gleiche Verbindungsweise eintritt. Ich kann mir ebensowohl die Verbindung eines neutralen Salzes mit einem Molekül Brom, wie mit einem Molekül Wasser denken.“

Aus einer kürzlich veröffentlichten Abhandlung seien ferner folgende, die Werthigkeit einzelner Elemente berührende Bemerkungen Kolbe's (*J. pr. Chem.* 1871 [2], 4, 254) entnommen:

„Die Einwirkung des Triäthylsulfinjodids hat unwiderleglich bewiesen, daß der *Schwefel* auch vierwerthig ist, und die jetzt noch daran zweifeln, daß in der Schwefelsäure der sechswerthige Schwefel fungirt, werden bald auch diese noch höhere Valenz des Schwefels anerkennen.

„. . . So hat die Entdeckung der mehrbasischen Ueberjodsäure wohl auch zur Folge, daß man den Glauben an die Univalenz der Haloïde fallen läßt, und sich zu der Annahme bequemt, daß die Haloïde in ihren Sauerstoffverbindungen drei-, fünf- und sogar siebenwerthig sein können.

„Wir lernen, wie am Stickstoff, so besonders gut an den Haloïden, daß die Valenz eines Elements nicht absolut, sondern relativ verschieden ist, je nach der Natur der Elemente, die damit in Verbindung treten. Der fünfwerthige Stickstoff der Salpetersäure kann nicht in gleicher Weise wie mit dem Sauerstoff sich mit fünf Atomen Wasserstoff sättigen. Das Chlor, welches in seinen Sauerstoffsäuren polyvalent ist, scheint in seinen Verbindungen mit den Metallen, wo es so zu sagen als negatives Glied fungirt, diesen gegenüber immer nur *eine* Valenz zu haben."

Im Uebrigen mögen hinsichtlich der Werthigkeit der Elemente KOLBE's Ansichten wohl am meisten mit den von BLOMSTRAND entwickelten übereinstimmen. Wenigstens nimmt KOLBE, wie auch aus seinen nachstehenden Erörterungen hervorgeht, z. B. dreiwerthigen und fünfwerthigen Stickstoff, zweiwerthigen und vierwerthigen Kohlenstoff an, und BLOMSTRAND beruft sich bei seinen Darlegungen vielfach auf KOLBE. Doch soll damit nicht gesagt sein, daß in den mitgetheilten Anschauungen BLOMSTRAND wirklich durchgehends KOLBE's eigene Ansichten trifft. Hat doch in letzterer Zeit KOLBE (*J. pr. Chem.* 1871 [2], 3, 122 und besonders 127 u. 136) wiederholt Veranlassung genommen, die von Anderen vorausgesetzte Uebereinstimmung mit Ihm ausdrücklich in Abrede zu stellen.

Die besonderen Gesichtspuncte, unter welchen KOLBE die Zusammensetzung chemischer Verbindungen auffaßt, mag eine vorwiegend wortgetreue Wiedergabe einiger der jüngeren Vergangenheit angehöriger Meinungsäußerungen Desselben hervorheben.

Nach KOLBE (*J. pr. Chem.* 1871 [2], 3, 122) sind anderen Chemikern, wenn Er sie richtig verstehe, Methyl, Aethyl u. s. w. ideelle fingirte Bequemlichkeitsgrößen, für KOLBE selbst dagegen sind solche *Radikale* reelle Größen, und Er geht bei den Untersuchungen über die Constitution der chemischen Verbindungen darauf aus, die faktischen Radikale in den Verbindungen und die Rolle, welche sie darin spielen, zu erforschen und ist überhaupt nur mit reellen Größen dieser Art zu rechnen gewohnt. Man könne gegen die wirkliche Existenz des Methyls und ähnlicher Radikale in chemischen Verbindungen vielleicht die Einwendung machen, daß wir das Radikal Methyl nicht kennen. Aber dasselbe gelte ja auch vom Radikal Wasserstoff. Wir kennen nur das Molekül Wasserstoff und Methyl, d. i. das Product der Vereinigung zweier Atome von jedem derselben.

In einer früheren Mittheilung giebt KOLBE (*J. pr. Chem.* 1871 [2], 1, 292) eine allgemeinere Darlegung, um seine Ansicht von der Constitution der chemischen Verbindungen zu verdeutlichen, und schließt an dieselbe eine Besprechung einiger Abkömmlinge des Cyanamids. Nachstehend sind Bruchstücke und Auszüge wiedergegeben, soweit dieselben besonders geeignet erscheinen, um die a. a. O. ausgesprochenen Anschauungen KOLBE's hinreichend kennen zu lernen.

„Wenn überhaupt ein Vergleich zulässig ist, so möchte ich eine chemische Verbindung jeglicher Art eher mit einem Organismus vergleichen, wo sämmtliche Glieder einem Haupte untergeordnet sind, etwa einem gegliederten Militärkörper, der aus Befehlenden und Untergebenen besteht. In einem Regiment Soldaten stehen nicht nur die Gemeinen im Range niedriger als die befehlenden Officiere, sondern auch diese haben

unter sich verschiedenen Rang. Obgleich jeder der letzteren an und für sich die Befähigung hat oder erwirbt, ein Regiment zu befehligen, kann doch zumeist nur *einer* Höchstcommandirender sein und die Anderen müssen im Dienste sich ihm unterordnen.

„Denken wir uns eine aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende Gruppe oder Truppe, worin die Wasserstoffatome die Gemeinen, die Kohlenstoffatome die Officiere vorstellen, von welchen letzteren der im Range am niedrigsten stehende drei Gemeine commandirt; denken wir uns ferner, ein solches aus drei Gemeinen und einem Officier bestehendes Commando bilde für sich ein einheitliches Glied (erster Ordnung) und könne jederzeit und überall zur Verstärkung der Truppe an Stelle je eines Gemeinen, diesen substituirend eingeschoben werden; stellen wir uns ferner vor, daß durch eine solche Substituirung ein zusammengesetzteres Glied höherer Ordnung entsteht und daß dieses gleich dem Gliede erster Ordnung wiederum befähigt sei, unter dem Befehl eines im Range noch höher stehenden Officiers in dieser Truppe an Stelle von Gemeinen eingeschoben zu werden u. s. f., und daß endlich der oder die Höchstcommandirenden vor den untergebenen Officieren noch das Eine voraus haben, daß sie nicht wie diese drei Glieder verschiedener Ordnung, sondern deren stets je *vier* befehligen.

„Diese Organisation giebt ein ohngefähres Bild von der chemischen Constitution der dem Grubengase homologen Kohlenwasserstoffe. Im Grubengas $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}C$ selbst ist das vorhandene eine Kohlenstoffatom das Oberhaupt von vier Wasserstoffatomen. In dem secundären Grubengase mit zwei Kohlenstoffatomen $\left.\begin{matrix}(H^3C)'\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}C$, oder der analog constituirten Verbindung $\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}(H^3C)\\H^2\end{matrix}\right\}C\right)'\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}\mathbf{C}$ mit drei Kohlenstoffatomen, wo das Haupt zur symbolischen Unterscheidung von den anderen im Range tiefer stehenden Kohlenstoffatomen durch fette Schrift markirt ist, finden sich zwei Wasserstoffatome durch ebenso viele mehr oder weniger zusammengesetzte (jenen gleichwerthige) Glieder substituirt.

„Ganz ähnlich verhält es sich mit solchen Verbindungen, welche den dreiwerthigen Stickstoff als Haupt besitzen. Tritt in die Formation des Ammoniaks $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, das aus 1 Atom Kohlenstoff und 3 Atomen Wasserstoff bestehende Glied in gleicher Weise substituirend ein, wie wir eben beim Grubengas statuirt haben, so resultirt das Methylamin $\left.\begin{matrix}(H^3C)'\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, worin das Kohlenstoffatom dem dominirenden Stickstoffatom gegenüber eine untergeordnete Stellung hat. Das Gleiche gilt von dem zweiten Stickstoffatom im Cyanamid $\left.\begin{matrix}(C''N)'\\H\\H\end{matrix}\right\}N$. Nur das eine Stickstoffatom, welches das

Haupt der Verbindung ist, befehligt *drei* Einheiten, das andere Stickstoffatom niederen Ranges nur zwei, welche in jenem Cyan durch den zweiwerthigen Kohlenstoff repräsentirt sind, der hier von gleichem untergeordnetem Rang ist, wie die zwei Wasserstoffatome im Amid."

Kolbe erachtet die Vergleichung der Constitution der chemischen Verbindungen mit einer Kette hauptsächlich deshalb für irrthümlich und unstatthaft, weil eine Kette nur aus Gliedern zusammengefügt ist und keinen Kopf hat, von dem die Glieder abhängig sind, oder um welchen sich die Glieder gruppiren. Derselbe (*J. pr. Chem.* 1870 [2], 1, 306) macht den Chemikern, welche die Frage über die Constitution der chemischen Verbindungen gelöst zu haben vermeinen, wenn sie die elementaren Bestandtheile in gehörige Bindung oder Verkettung gebracht haben, gerade den Vorwurf, daß sie dabei ganz übersehen, daß jede Verbindung und Gliederung von Atomen ein dominirendes Haupt (Stammradikal) hat, um welches sich die übrigen Glieder in Abhängigkeit gruppiren.

Indem Kolbe (*J. pr. Chem.* 1870 [2], 1, 295) das Cyanamid als Ammoniak betrachtet, welches eins seiner drei (typischen) Wasserstoffatome durch 1 Atom Cyan substituirt enthält, definirt Er das durch metamere Umsetzung seiner Bestandtheile daraus hervorgehende Dicyandiamid, welches seines Dafürhaltens in Wirklichkeit kein Diamid sei, als Cyanamid, worin ein Atom Cyanammonium die Stelle von einem Atom Wasserstoff einnehme, welchen Vorstellungen die rationellen Formeln

$$\begin{matrix}(\text{C}''\text{N})'\\ \text{H}\\ \text{H}\end{matrix} \quad\text{und}\quad \left.\begin{matrix}\text{CN}\\ \left.\begin{matrix}\text{CN}\\ \text{H}^3\end{matrix}\right\}\text{N}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{N}$$

Cyanamid. Dicyandiamid.

einen einfachen sumbolischen Ausdruck verleihen. Jene metamere Umsetzung des Cyanamids habe zugleich eine Aenderung der Sättigungscapacität eines der Stickstoffatome im Gefolge. Im Cyanamid seien beide Stickstoffatome dreiwerthig; beim Uebergang desselben in Dicyandiamid werde ein Stickstoffatom, nämlich das des cyanirten Ammoniums, fünfwerthig.

Die Umwandlung des Dicyandiamids in Dicyandiamidin sei leicht zu verstehen, wenn man sich vergegenwärtige, wie leicht das Cyan des Cyanamids bei Behandlung des letzteren mit verdünnten Säuren unter Aufnahme der Elemente von 1 Mol. Wasser in das Carbaminsäureradikal übergehe, wie folgende Gleichungen veranschaulichen:

$$\left.\begin{matrix}\text{CN}\\ \text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{N} + \text{H}^2\text{O} = \left.\begin{matrix}\text{COH}^2\text{N}\\ \text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{N}$$

Cyanamid. Harnstoff.

$$\left.\begin{matrix}\text{CN}\\ \left.\begin{matrix}\text{CN}\\ \text{H}^3\end{matrix}\right\}\text{N}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{N} + \text{H}^2\text{O} = \left.\begin{matrix}\text{COH}^2\text{N}\\ \left.\begin{matrix}\text{CN}\\ \text{H}^3\end{matrix}\right\}\text{N}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{N}$$

Dicyandiamid. Dicyandiamidin.

Das Dicyandiamidin sei ein substituirter Harnstoff mit 1 Atom Cyanammonium an Stelle von 1 Atom Wasserstoff.

Kolbe ist geneigt zu glauben, daß die Einwirkung von Jodcyan auf Harnstoff nach der Gleichung verlaufe:

$$\underset{\text{Harnstoff.}}{\left.\begin{matrix}COH^2N \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N} + CNJ = \underset{\text{Cyanharnstoff.}}{\left.\begin{matrix}CO(H,CN)N \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N} + HJ$$

und daß also der Cyanharnstoff das Cyan im Carbaminsäureradikal besitze.

Der Umsetzungsvorgang bei Behandlung von Cyanharnstoff mit Salpetriger Säure werde durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$\underset{\text{Cyanharnstoff.}}{\left.\begin{matrix}CO(H,CN)N \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N} + NO^2H = \underset{\text{Cyamidokohlensäure (Dicyansäure).}}{\left.\begin{matrix}H \\ CN\end{matrix}\right\}N,COOH} + N^2 + H^2O$$

Die Dicyansäure sei eine einbasische Säure.

Ferner betrachtet Kolbe, gemäß Seiner durch folgende Gleichungen ausgesprochenen Auffassung der Bildung der Harnstoffe aus einem Ammoniak und einer Cyansäure-Verbindung:

$$\left.\begin{matrix}CO \\ H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N = \underset{\text{Harnstoff.}}{\left.\begin{matrix}COH^2N \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N}$$

$$\left.\begin{matrix}CO \\ H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}CH^3 \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N = \underset{\text{Methylharnstoff.}}{\left.\begin{matrix}COH^2N \\ CH^3 \\ H\end{matrix}\right\}N}$$

$$\left.\begin{matrix}CO \\ CH^3\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N = \underset{\text{Isomethylharnstoff.}}{\left.\begin{matrix}CO(H,CH^3)N \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N}$$

die Vereinigung von Cyansäure mit Cyanamid zu der sogenannten Amidodicyansäure als voraussichtlich im Sinne folgender Gleichung verlaufend:

$$\left.\begin{matrix}CO \\ H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}CN \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N = \underset{\text{Amidodicyansäure (Cyanharnstoff).}}{\left.\begin{matrix}COH^2N \\ CN \\ H\end{matrix}\right\}N}$$

Die andere Bildungsweise dieses sauren Cyanharnstoffs durch Zersetzung des Dicyandiamids mit Barytwasser wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$\underset{\text{Dicyandiamid.}}{\left.\begin{matrix}CN \\ \left.\begin{matrix}CN \\ H^2\end{matrix}\right\}N \\ H\end{matrix}\right\}N} + H^2O = H^3N + \underset{\text{Cyanharnstoff (saurer).}}{\left.\begin{matrix}CN \\ COH^2N \\ H\end{matrix}\right\}N}$$

Kolbe wiederholt, daß Er weit entfernt sei, die in Vorstehendem über die chemische Constitution der verschiedenen Abkömmlinge des Cyanamids ausgesprochenen Hypothesen für unbedingt richtig zu halten. Er habe damit hauptsächlich beweisen wollen, daß es, um die chemische Con-

stitution aller dieser Körper zu interpretiren, nicht nöthig sei, zu den ungeheuerlichen Structurformeln und den chemischen Bildern der Ketten- und Bindungstheorie (par excellence) unsere Zuflucht zu nehmen, sondern daß, wie überhaupt alle organischen Verbindungen sich auf die Verbindungsverhältnisse der unorganischen Chemie vergleichend zurückführen ließen, alle, so auch jene, der einfachsten Interpretation fähig seien.

Glykocyamin und Kreatin faßt KOLBE als einfache Substitutionsproducte des Harnstoffs auf. Glykocyamin ist Harnstoff, welcher an Stelle eines seiner typischen Wasserstoffatome das Radikal der Amidoessigsäure, des Glykokolls, nämlich $C\left\{\begin{matrix}H^2\\H^2N\end{matrix}\right\}CO$ = Gl enthält; das Kreatin ist Harnstoff, in welchem dieselbe Stelle vom Radikal der Methylamidoessigsäure, des Sarkosins, nämlich $C\left\{\begin{matrix}H^2\\ \left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}N\end{matrix}\right\}CO$ = Sr eingenommen wird. Demnach wäre Amidoessigsäure GlOH, Sarkosin SrOH, Harnstoff $\left.\begin{matrix}COH^2N\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, Glykocyamin $\left.\begin{matrix}COH^2N\\Gl\\H\end{matrix}\right\}N$, Kreatin $\left.\begin{matrix}COH^2N\\Sr\\H\end{matrix}\right\}N$. Die Entstehung beider Körper aus Cyanamid und Glykokoll, resp. Sarkosin, werden durch folgende Gleichung leicht erklärt:

$$\underset{\text{Cyanamid.}}{\left.\begin{matrix}CN\\H\\H\end{matrix}\right\}N} + \underset{\text{Glykokoll.}}{GlOH} = \underset{\text{Glykocyamin.}}{\left.\begin{matrix}COH^2N\\Gl\\H\end{matrix}\right\}}$$

$$\underset{\text{Cyanamid.}}{\left.\begin{matrix}CN\\H\\H\end{matrix}\right\}N} + \underset{\text{Sarkosin.}}{SrOH} = \underset{\text{Kreatin.}}{\left.\begin{matrix}COH^2N\\Sr\\H\end{matrix}\right\}N},$$

d. h. eines der typischen Wasserstoffatome des Cyanamids bilde mit dem Hydroxyl des Glykokolls, resp. Sarkosins, Wasser, mit welchem das Cyan des Cyanamids sich sofort zum Carbaminsäureradikal vereinige, während das Radikal des Glykokolls, Gl, resp. des Sarkosins, Sr, an Stelle jenes typischen Wasserstoffatoms eintrete.

Die Umwandlung des Glykocyamins und des Kreatins durch Austritt von H^2O in Glykocyamidin, resp. Kreatinin, scheint KOLBE eine einfache und allseitig befriedigende Erklärung zu erhalten durch die Annahme, daß aus dem Carbaminsäureradikal sich rückwärts wieder Cyan bilde, wonach also das Glykocyamidin und Kreatinin als Cyanamid aufzufassen sind, in welchem ein typisches Wasserstoffatom durch das Radikal des Glykokolls, resp. Sarkosins, substituirt ist:

$$\underset{\text{Glykocyamin.}}{\left.\begin{matrix}COH^2N\\Gl\\H\end{matrix}\right\}N} - H^2O = \underset{\text{Glykocyamidin.}}{\left.\begin{matrix}CN\\Gl\\H\end{matrix}\right\}N},$$

$$\underset{\text{Kreatin.}}{\left.\begin{matrix}COH^2N\\Sr\\H\end{matrix}\right\}N} - H^2O = \underset{\text{Kreatinin.}}{\left.\begin{matrix}CN\\Sr\\H\end{matrix}\right\}N}.$$

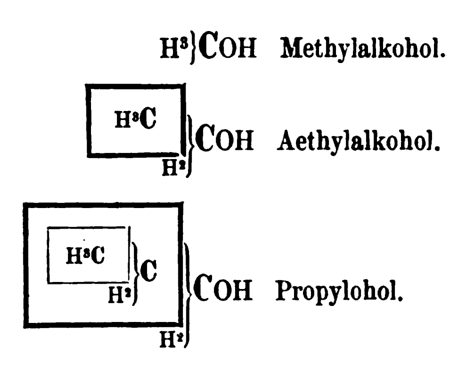
Seinen von denjenigen anderer Chemiker verschiedenen Standpunct

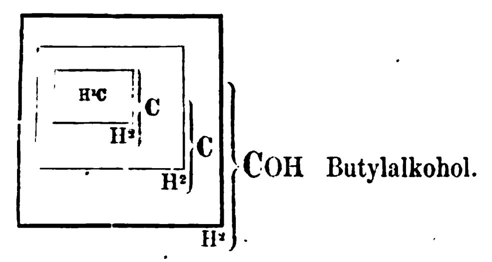
kennzeichnet KOLBE (*J. pr. Chem.* 1871 [2], 3, 127) noch besonders in einem Aufsatz „über die Structurformeln und die Lehre von der Bindung der Atome", welcher nachfolgend großentheils mitgetheilt ist, da aus demselben auch die Anschauungen KOLBE's über die Constitution weiterer Klassen chemischer Verbindungen näher hervortreten.

„Nach meiner Auffassung gleicht die Constitution einer chemischen Verbindung derjenigen eines gut organisirten constitutionellen Staates mit einem Oberhaupte und mehreren ihm näher oder entfernter stehenden untergeordneten Gliedern, welche so organisirt sind, daß darin an Stelle des einzelnen Individuums eine aus verschiedenen Individuen bestehende Gruppe von gleichem Range fungiren kann. Als Beispiel mögen die Homologen des Methylalkohols dienen.

„Von den zwei Kohlenstoffatomen des Aethylalkohols steht das eine im Range über den anderen und fungirt, um in dem Vergleiche fortzufahren, als Oberhaupt der Verbindung. Es ist dies dasselbe Kohlenstoffatom, welchem im Methylalkohol die vier Glieder H, H, H und OH unterstellt sind. Wenn überhaupt darüber ein Zweifel sein kann, daß im Aethylalkohol das zweite Kohlenstoffatom für die ganze Verbindung eine ganz andere und zwar untergeordnetere Bedeutung hat, als jenes dominirende erste Kohlenstoffatom, so braucht man nur zu bedenken, daß, wenn das zweite Kohlenstoffatom in Gemeinschaft mit 3 At. Wasserstoff als Methyl an Stelle von 1 At. Wasserstoff in jenen Methylalkohol substituirend eingetreten ist, der chemische Charakter dieses letzteren dadurch wenig alterirt wird, daß mithin jenes zweite Kohlenstoffatom für das Bestehen einer Verbindung von den Eigenschaften des Alkohols nicht nothwendig, das erstere dominirende Kohlenstoffatom dagegen unentbehrlich ist. Selbstverständlich spielt im Propylalkohol das dritte Kohlenstoffatom, welches mit 3 At. Wasserstoff als Methyl in das Methyl des Aethylradikals für 1 At. Wasserstoff sich einfügt, eine noch untergeordnetere Rolle.

„Um diese Einschachtelungen von Methyl an Stelle von Wasserstoff und zugleich den verschiedenen Rang der einzelnen Glieder im Aethylalkohol, Propylalkohol und Butylalkohol symbolisch auszudrücken, wähle ich beispielsweise folgende Formeln, in denen der Rang der einzelnen Größen durch die Umrahmung wie auch durch verschiedene Größe der Schrift bezeichnet ist:





„Wem das Methyl des Aethylalkohols als wirklich existirendes Substitut von 1 At. Wasserstoff gilt, der muß, meine ich, mit mir weiter daraus folgern, *daß nicht der Kohlenstoff dieses Methyls direct an dem anderen Kohlenstoffatom des Aethylalkohols hängt*, sondern daß die Methylgruppe als einheitliches Ganzes (natürlich in Folge ihrer Zusammensetzung einwerthig) mit dem Hauptkohlenstoffatom des Alkohols ebenso verbunden zu denken ist, wie das einfache Wasserstoffatom, dessen Stelle es vertritt.

„Diejenigen Chemiker, welche bis auf die Bindung der einzelnen Atome eingehende Structurformeln schreiben, statuiren, falls ich recht unterrichtet bin, und wie auch in ihren Structurformeln ausgesprochen liegt, keine Rangunterschiede der gleichnamigen Bestandtheile einer Verbindung; deshalb müssen ihnen manche einfache Zusammensetzungsverhältnisse unverständlich bleiben."

Es wird zur näheren Kennzeichnung des Verhältnisses der Anschauungen Kolbe's zu denjenigen vieler anderer Chemiker beitragen, wenn hier aus einer Erwiederung von Claus (*J. pr. Chem.* 1871 [2], 3, 266) diejenige Stelle Platz findet, welche gerade auf den letzt vorstehenden Absatz Bezug nimmt.

Claus sagt: „Ich glaube hierauf nicht nur in meinem Namen, sondern im Namen aller Chemiker, welche Structurformeln schreiben, erwidern zu müssen, daß wir allerdings Rangunterschiede, um diesen Ausdruck beizubehalten, für gleichnamige Bestandtheile derselben Verbindung nicht nur statuiren, sondern daß dieselben auch in unseren Formeln ausgesprochen liegen. Nur führen wir diese Rangunterschiede nicht, wie Kolbe das für die Kohlenstoffatome thut, auf die weiter oder weniger weit gehende Einschaltung der durch sie zusammengehaltenen Gruppen, der sogenannten Radikale zurück, sondern wir leiten den Werth und den Rang der einzelnen Kohlenstoffatome von ihrer *Bindungsart*, also von ihrer wirklichen chemischen Leistung, wenn ich so sagen darf, ab: und dadurch, daß wir die von einem Kohlenstoffatom gebundenen (oder, um es bescheidener auszudrücken, von uns gebunden gedachten) anderen Atome mit dem ersteren zusammenschreiben, drücken wir dessen Functionen direct aus, und finden nun hiermit die Rangunterschiede für die einzelnen Kohlenstoffatome in unseren Formeln deutlich ausgesprochen, auch ohne sie durch die verschiedene Größe der Schrift zu bezeichnen. — Für den Aethylalkohol z. B. ist in der Structurformel: $\overset{CH^3}{\underset{OH}{|CH^2}}$ deutlich ausgedrückt, daß die beiden Kohlenstoffatome verschieden chemisch gebunden sind, daß sie damit verschiedene Functionen und also auch verschiedenen Rang haben: und vollkommen mit Kolbe übereinstimmend, erkennen wir an, daß das mit drei Wasserstoffatomen verbundene Kohlenstoffatom für die ganze Verbindung eine ganz andere, und zwar für den chemischen Charakter der Verbindung untergeordnetere Bedeutung hat, als jenes dominirende, durch seine Bindung mit H^2 und OH die alkoholische Natur bedingende, andere Kohlenstoffatom. — Allein wir führen eben diesen Rangunterschied *allein* auf die *Bindungsart* und *die dadurch bedingte chemische Leistung* zurück, und nehmen demgemäß an, daß, wenn das im Aethylalkohol untergeordnete Kohlenstoffatom in die gleiche Bindung, wie das dominirende übergeführt wird, damit jeder Rangunterschied aufhört und im Glykol

beide Kohlenstoffatome gleichwerthig sind, wie die Formel $\overset{\displaystyle C^{H^2}_{OH}}{\underset{\displaystyle C^{H^2}_{OH}}{|}}$ es ausdrückt. Freilich ist diese Ueberführung des Aethylalkohols in Glykol, da sie praktisch nicht einfach ausführbar ist, als Beispiel zur Illustration unserer Ansicht nicht gerade gut gewählt: schlagender tritt dieselbe hervor in der Ueberführung der Essigsäure in Oxalsäure (durch Trichloressigsäure). — In der Essigsäure steht es mit dem Rangunterschiede der zwei Kohlenstoffatome ähnlich wie im Alkohol, in der Oxalsäure dagegen sind beide von gleichem Rang, und bei der Ueberführung der ersteren in die letztere wird die Rangausgleichung nach meiner Ansicht *einzig und allein durch die Bindungsänderung* des vorher untergeordneten Kohlenstoffatoms bewirkt, *ohne daß man sich irgend eine sonstige Aenderung in den Beziehungen der beiden Kohlenstoffatome zu denken hat.* — Erst in dieser letzteren Hinsicht scheint mir der wesentliche Unterschied unserer oder wenigstens meiner Anschauungen denen KOLBE's gegenüber hervorzutreten: denn, insofern ich KOLBE richtig verstehe, nimmt Er für den Uebergang der Essigsäure in Oxalsäure, da Er in der letzteren ebenfalls die beiden Kohlenstoffatome von gleichem Rang betrachtet, noch eine *weitere Aenderung* in der gegenseitigen Stellung der beiden Kohlenstoffatome an. — In höchst scharfer Weise klärt hierüber das von KOLBE vortrefflich gewählte Beispiel des gechlorten Propylchlorids auf: wir würden diese Verbindung von der Structurformel $\begin{matrix} C^{H^2}_{Cl} \\ | \\ CH^2 \\ | \\ C^{H^2}_{Cl} \end{matrix}$ Propylenchlorid nennen; und in der That ist die aus unseren Anschauungen sich folgernde Ansicht über das chemische Verhalten dieser hypothetischen Verbindung so *vollkommen verschieden* von der von KOLBE gegebenen Ansicht, daß man bedauern muß, diese Verbindung nicht gleich unter Händen zu haben, um sie als Prüfstein über die Richtigkeit der einen oder der anderen Ansicht entscheiden lassen zu können. Denn wie KOLBE glaubt mit Gewißheit behaupten zu können, daß dieser Körper beim Erhitzen mit wässriger Kalilauge (analog dem gechlorten Propionsäurechlorid) nur ein Atom Chlor mit Hydroxyl vertauschen und gechlorten Propylalkohol liefern wird — so bin ich der festen Ueberzeugung, daß dieses Propylenchlorid *entschieden nicht dem Chlorpropionsäurechlorid*, sondern *vielmehr dem Aethylenchlorid*, dem es auch homolog ist, sich analog verhalten wird, daß also durch Kalilauge zunächst ein gechlortes Propylen C^3H^5Cl (Allylchlorid) und weiter ein Kohlenwasserstoff C^3H^4 (Allylen), durch essigsaures Silber dagegen ein essigsaures Propylglykol entstehen muß. Im Chlorpropionsäurechlorid sind die zwei Chloratome von verschiedenem Rang: das eine ist, wie im Acetylchlorid, zugleich mit einem *Sauerstoffatom*, das andere dagegen, wie im Aethylchlorid, zugleich mit zwei *Kohlenstoffatomen* an Kohlenstoff gebunden. — In dem fraglichen Propylenchlorid dagegen sind beide Chloratome, ebenso wie die beiden ganzen Gruppen $\left(C^{H^2}_{Cl}\right)$, von gleichem Rang und werden nach meiner Meinung durch Kali ebenso gleichartig angegriffen und zersetzt werden, wie dies auch beim Elaylchlorid der Fall ist."

Zu der Erwiderung von CLAUS macht KOLBE (*J. pr. Chem.* 1871 [2], 3, 266) die Anmerkung: „Obwohl nicht einverstanden mit manchen wichtigen Puncten dieser Besprechung meines Aufsatzes über die Structurformeln, enthalte ich mich doch weiterer Erörterungen, einmal weil die angeregten Fragen im Augenblicke durch theoretische Betrachtungen nicht zu erledigen, dagegen zur Entscheidung auf experimentellem Wege hinlänglich reif sind, und sodann, weil der Herausgeber eines wissenschaftlichen Journals als solcher seine Ansichten und Ueberzeugung gegen die Auslassungen und selbst gegen Angriffe anders denkender Mitarbeiter nicht zu verfechten hat. Ich werde fortan diesen objectiven Standpunct fest halten."

KOLBE (*J. pr. Chem.* 1871 [2], 3, 135) fährt späterhin weiter fort:

In einer vor etwa zwei Jahren veröffentlichten Broschüre „Ueber die chemische Constitution der Kohlenwasserstoffe" habe ich die Hypothese

aufgestellt, daß das Benzol eine den Triaminen ähnliche Constitution habe, nämlich ein Tricarbol sei, d. h. eine Verbindung von 3 At. Kohlenstoff mit 3 At. der dreiwerthigen Gruppe $(CH)'''$ und 3 At. Wasserstoff, und daß das Phenol an Stelle eines dieser drei Wasserstoffatome Hydroxyl enthalte, wie folgende Formeln verdeutlichen mögen:

$$\left.\begin{matrix}(CH)'''\\(CH)'''\\(CH)'''\\H,H,H\end{matrix}\right\}C^3 \qquad \left.\begin{matrix}(CH)'''\\(CH)'''\\(CH)'''\\H,H,HO\end{matrix}\right\}C^3$$

Benzol. Phenol.

Den noch nicht unmittelbar effectuirten Uebergang des Phenols in Chinon oder wenigstens die Beziehungen beider Verbindungen kann man einfach so auffassen, daß 2 At. Wasserstoff von zweien der dreiwerthigen Radikale (CH) durch 1 Atom Sauerstoff ersetzt werden in ähnlicher Weise wie 1 Atom Sauerstoff in zwei Molekülen Essigsäure zwei Atome Wasserstoff substituirt, wenn Diglykolsäure entsteht. Bei der soweit gleich verlaufenden Bildung des Chloranils werden die übrigen vier Wasserstoffatome des Phenols zu gleicher Zeit durch Chlor ersetzt. Folgende drei Formeln mögen das veranschaulichen:

$$\left.\begin{matrix}CH\\CH\\CH\\H,H,HO\end{matrix}\right\}C^3 \qquad \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\right\}O\\CH\\H,H,HO\end{matrix}\right\}C^3 \qquad \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\right\}O\\CCl\\Cl,Cl,ClO\end{matrix}\right\}C^3$$

Phenol. Chinon. Chloranil.

Vorstehende Auszüge aus KOLBE's Auseinandersetzung werden wohl hinreichen, um das Verständniß der besonderen Auffassung KOLBE's und der in seiner Schreibweise ausgedrückten Vorstellungen zu ermöglichen.

Gemäß den Anschauungen KOLBE's ist vielfach eine größere Zahl verschiedener Verbindungen von derselben atomistischen Molekularformel möglich als unter Zugrundelegung einer constanten Werthigkeit bei vollkommener Gleichartigkeit der Bindungseinheiten desselben Atoms denkbar sind. Es spricht in dieser Hinsicht zu Gunsten der letzteren Anschauung, daß z. B. nur drei Kohlenwasserstoffe der Formel C^5H^{12} denkbar und wirklich auch nur ebenso viele bekannt sind (vergl. S. 107), während KOLBE's Theorie (*Chemische Constitution der organ. Kohlenwasserstoffe* 1869, 8) deren 8 möglich erscheinen läßt. Ebenso kennt man die vier nach der Theorie der constanten Werthigkeit möglichen Butylalkohole $C^4H^{10}O$ (S. 102) und keinen mehr; überhaupt ist die Zahl der nach ihr denkbaren isomeren Verbindungen bis jetzt in keinem Falle überschritten worden.

Geuther's Ansichten.

In seinen Ausführungen hinsichtlich der Werthigkeit der Atome der einzelnen Elemente tadelt BLOMSTRAND (vergl. S. 187) an WURTZ, daß dieser der richtigen Definition von Werthigkeit als des Bindungs- oder Substitutionswerths eine zu geringe Tragweite gebe, und indem BLOMSTRAND

selbst den Wasserstoff als constant einwerthig, den Sauerstoff als constant zweiwerthig ausgiebt, läßt Er für Elemente der Wasserstoffgruppe die Werthigkeiten 1, 3, 5, 7, für solche der Sauerstoffgruppe die Werthigkeiten 2, 4, 6, 8 zu, hält also den Wechsel der Valenz entweder nur innerhalb gerader Zahlen oder nur innerhalb ungerader Zahlen für möglich, beschränkt mithin den Wechsel auf zwei Bindungseinheiten oder ein ganzes Vielfache von zwei Bindungseinheiten. Es giebt nun wiederum andere Chemiker, denen bei gleicher Begriffsfassung von Werthigkeit die Tragweite, welche BLOMSTRAND der veränderlichen Werthigkeit giebt, nicht genügt. Unter anderen läßt z. B. GEUTHER auch innerhalb beliebiger gerader und ungerader Zahlen die Werthigkeit wechseln. Nach A. GEUTHER (*Dessen Lehrbuch der Chemie, gegründet auf die Werthigkeit der Elemente* 1870, 15) ist als *nur ein*werthig mit Sicherheit der *Wasserstoff* bekannt. Deshalb diene er auch zum Maßstab für die Werthigkeit und seine Verbindungen bilden die Typen, aus welchen durch Substitution alle übrigen Verbindungen abgeleitet werden könnten. Aus den Verbindungen, welche der *Sauerstoff* mit dem Wasserstoff bilde, OH^2 und OH, gehe hervor, daß ersterer verschiedenwerthig, und zwar *zwei-* und *ein*werthig sei. Die meisten Elemente seien verschiedenwerthig, und zwar jedes so vielfach verschiedenwerthig, als wie viele verschiedene Verbindungsformen es besitze. Die Anzahl der durch die mit ihm verbundenen Elemente oder Gruppen repräsentirten Valenzen bezeichne die jedesmalige Werthigkeit desselben. Das *Kupfer* z. B. besitze drei verschiedene Werthigkeiten, es sei ein-, zwei- und vierwerthig, wie sich aus folgenden Verbindungen ergebe:

CuH	CuCl	CuBr	CuJ	CuOCu	CuSCu	CuOH
	$CuCl^2$	$CuBr^2$		CuO	CuS	CuO^2H^2
				CuO^2	CuS^2	

Jedes verschiedenwerthige Element könne mit verschiedenen Valenzen in einer und der nämlichen Verbindung enthalten sein. Durch diese Möglichkeit werde nicht allein die Erkenntniß des inneren Zusammenhangs der Elemente in einer Verbindung, ihre chemische Constitution oder Structur, sondern in manchen Fällen auch die Bestimmung der Verschiedenwerthigkeit erschwert.

Die Werthigkeiten, welche den Elementen gegenwärtig beigelegt werden könnten, seien:

Elemente.	Zeichen.	Mischungsgewicht.	Werthigkeiten.							
Wasserstoff .	H	1	—	—	—	—	—	—	—	I
Aluminium .	Al	27·4	—	—	—	—	—	III	—	—
Antimon . .	Sb	122	—	—	—	V	—	III	—	I
Arsen . . .	As	75	—	—	—	V	—	III	—	I
Barium . .	Ba	68·5	—	—	—	—	—	—	II	I
Beryllium .	Be	4·7	—	—	—	—	—	—	II	I
Blei	Pb	207	—	—	—	—	IV	—	II	I
Bor . . .	B	11	—	—	—	—	—	III	—	—
Brom . . .	Br	80	—	VII	—	V	—	III	—	I
Cadmium . .	Cd	112	—	—	—	—	—	—	II	—
Cäsium . .	Cs	133	—	—	—	V	IV	III	II	I
Calcium . .	Ca	20	—	—	—	—	—	—	II	I

Elemente.	Zeichen.	Mischungsgewicht.	Werthigkeiten.							
Cer	Ce	92	—	—	—	—	—	III	II	—
Chlor	Cl	35·5	—	VII	—	V	—	III	—	I
Chrom	Cr	52·2	—	—	VI	—	IV	III	II	—
Didym	Di	96	—	—	—	—	—	III	II	—
Eisen	Fe	56	—	—	VI	—	IV	III	II	—
Erbium	E	56·3	—	—	—	—	—	—	(II)	I
Fluor	Fl	19	—	(VII)	—	(V)	—	III	—	I
Gold	Au	197	—	—	—	—	—	III	—	I
Indium	In	75·6	—	—	—	—	—	—	II	—
Iridium	Ir	198	—	—	VI	—	IV	III	II	—
Jod	J	127	—	VII	—	V	—	III	—	I
Kalium	K	39·1	—	—	—	V	IV	III	II	I
Kobalt	Co	59	—	—	(VI)	—	(IV)	III	II	—
Kohlenstoff	C	12	—	—	—	—	IV	—	II	—
Kupfer	Cu	63·4	—	—	—	—	IV	—	II	I
Lanthan	La	92·8	—	—	—	—	—	—	II	—
Lithium	Li	7	—	—	—	V	IV	III	II	I
Magnesium	Mg	12	—	—	—	—	—	—	II	I
Mangan	Mn	55	—	VII	VI	—	IV	III	II	—
Molybdän	Mo	96	—	—	VI	—	IV	III	II	—
Natrium	Na	23	—	—	—	V	IV	III	II	I
Nickel	Ni	59	—	—	(VI)	—	(IV)	III	II	—
Niob	Nb	94	—	—	—	V	—	III	—	I
Osmium	Os	199·2	VIII	—	VI	—	IV	III	II	—
Palladium	Pd	106·6	—	—	—	—	IV	—	II	I
Phosphor	P	31	—	—	—	V	—	III	—	I
Platin	Pt	197·4	—	—	—	—	IV	—	II	—
Quecksilber	Hg	200	—	—	—	—	IV	—	II	I
Rhodium	Rh	104·4	—	—	VI	—	IV	III	II	—
Rubidium	Rb	85·4	—	—	—	V	IV	III	II	I
Ruthenium	Ru	104·4	VIII	—	VI	—	IV	III	II	—
Sauerstoff	O	16	—	—	—	—	—	—	II	I
Schwefel	S	32	—	—	VI	—	IV	—	II	I
Selen	Se	79·4	—	—	VI	—	IV	—	II	I
Silber	Ag	216	—	—	—	—	IV	—	II	I
Silicium	Si	28	—	—	—	—	IV	—	II	—
Stickstoff	N	14	—	—	—	V	—	III	—	I
Strontium	Sr	43·8	—	—	—	—	—	—	II	I
Tantal	Ta	182	—	—	—	V	—	(III)	—	—
Tellur	Te	128	—	—	VI	—	IV	—	II	I
Thallium	Tl	204	—	—	—	—	—	III	—	I
Thorium	Th	115·7	—	—	—	—	—	—	II	—
Titan	Ti	50	—	—	—	—	IV	III	—	—
Uran	U	120	—	—	VI	—	IV	III	II	—
Vanadium	V	51·3	—	—	—	V	IV	(III)	(II)	—
Wismuth	Bi	210	—	—	—	V	—	III	—	I
Wolfram	W	184	—	—	VI	—	IV	(III)	(II)	—
Yttrium	Y	30·9	—	—	—	—	—	—	(II)	I
Zink	Zn	65·2	—	—	—	—	—	—	II	—
Zinn	Sn	118	—	—	—	—	IV	—	II	—
Zirkonium	Zr	44·8	—	—	—	—	—	—	II	—

Eine Vergleichung der in den zunächst vorstehenden Kapiteln aufgeführten Anschauungen verschiedener Vertreter einer wechselnden Valenz zeigt, daß WURTZ sich noch vorwiegend an die constante Werthigkeit

anlehnt und den Wechsel der Valenz eigentlich mehr nur im Prinzip zuläßt als daß Er ihm eine weittragende praktische Bedeutung gebe. BLOMSTRAND und KOLBE gehen schon weiter und die zuletzt geschilderten Anschauungen von GEUTHER weisen darauf hin, daß man in consequenter Durchführung der Lehre von der Plurivalenz sich in bedenklicher Weise immer mehr und mehr dem nicht weiter zu überbietenden Satze nähert, jedem Element könne jede beliebige Werthigkeit zukommen. Hiermit wäre man freilich am Ende der Werthigkeitstheorie, zugleich aber auch wieder am Anfang angelangt. Von diesem Endpuncte scheinen nach neuerdings auszüglich mitgetheilten Meinungsäußerungen diejenigen Chemiker nicht mehr so entfernt zu sein, welche von dem geschmeidigen Hilfsmittel der wechselnden Valenz Gebrauch machen in der ausgesprochenen Absicht, sämmtliche chemische Verbindungen von constanter Zusammensetzung als Atomverbindungen aufzufassen und die Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen ganz auszuscheiden. Wenigstens ist MARKOWNIKOFF (*Deutsche Ges. Ber.* 1871, 931) auf diesem Wege bereits zu der Folgerung gelangt, „daß die Atomigkeit (Valenz) der Elemente keine beständige sei, sondern je nach den Bedingungen in weiten Grenzen variiren könne.“ Wenn dieser Satz für alle Elemente Geltung beanspruchen soll, so darf man füglich fragen, wo denn da überhaupt ein zulässiger Maßstab für die Feststellung der verschiedenen Beträge der Werthigkeit hergenommen werden könne. Ist aber stillschweigend eine Ausnahme vorbehalten, so darf man den Nachweis erwarten, wodurch etwa der Wasserstoff es verschuldet habe, allein von dem sonst gestatteten Wechsel der Valenz ausgeschlossen zu bleiben.

Die Bedeutung chemischer Theorien.

Nachfolgende allgemeinere Betrachtungen über die Bedeutung und den Werth theoretischer Anschauungen, wie sie sonst als Einleitung vorausgeschickt zu werden pflegen, sind hier der Besprechung einzelner chemischer Auffassungen nachgesetzt worden, weil dadurch sowohl eine kürzere Fassung ermöglicht, als auch für den Studirenden durch die vorherige Kenntnißnahme verschiedener chemischer Ansichten ein eingehenderes Verständniß und ein selbstständigeres Urtheil angebahnt ist.

Wie jede Erfahrungswissenschaft, so wird auch die Chemie durch eine vergleichende Betrachtung der beobachteten Erscheinungen und der Bedingungen ihres Eintretens zur Feststellung umfassenderer, in einer größeren Summe von Thatsachen sich wiederholender Erfahrungen geführt, die man als Erfahrungssätze oder *Erfahrungsgesetze* bezeichnet.

So hat die Untersuchung der verschiedenartigsten Körper ergeben, daß dieselben aus einem oder mehreren Grundstoffen bestehen. Der Chemiker drückt dieses Ergebniß einer großen Summe von Erfahrungen in dem allgemeinen Satz aus: alle Körper bestehen aus den chemischen Elementen. Vielfache Erfahrung hat gezeigt, daß aus verschiedenartigen Elementen bestehende Körper, die chemischen Verbindungen, durch ge-

nügendes Erhitzen einfacher zusammengesetzte Stoffe, in letzter Linie die chemischen Elemente liefern. Der Chemiker spricht demnach das Gesetz aus: die chemischen Verbindungen sind durch Hitze zersetzbar.

Wie nun allseitige Erfahrung lehrt, liegt es aber in der Natur des menschlichen Geistes, sich mit solchen Erfahrungsgesetzen nicht zu begnügen, die als der Ausdruck des Gemeinsamen, welches eine Summe von Thatsachen bietet, selbst wiederum als Thatsachen nur von umfassenderer Bedeutung, als Thatsachen höherer Ordnung, zu betrachten sind. Der Mensch forscht nach *Ursachen*, aus denen sich die beobachteten Erfahrungsgesetze als eine nothwendige Folge ableiten lassen, und wenn ihm eine solche durch weitere Erfahrung nicht unmittelbar in die Hand gegeben wird, so bildet er sich über die Beschaffenheit der Gegenstände, welche er den beobachteten Erscheinungen zu Grunde legt, gewisse Vorstellungen, welche die beobachteten Eigenschaften ihm erklären. Der Erfahrungssatz, daß derselbe Körper dieselben Elemente stets in demselben Mengenverhältniß liefert und daß, wenn dasselbe Element sich mit dem nämlichen anderen Element in verschiedenen Mengen verbindet, diese Mengen unter einander ein einfaches Verhältniß zeigen, welche Sätze man als das Gesetz der constanten und multiplen Proportionen bezeichnet, hat der S. 1 ff. begründeten Vorstellung Eingang verschafft, daß die Elemente aus kleinsten, bis jetzt nicht weiter zerlegbaren Theilchen bestehen, welche man Elementatome nennt, und daß sich diese Theilchen in den chemischen Verbindungen in einfachen Zahlenverhältnissen neben einander lagern.

Eine solche Annahme, die wir machen, um vorliegende Thatsachen aus ihr als nothwendige Folgen abzuleiten, nennt man eine *Hypothese*. Die eben erwähnte Annahme bezeichnet man als die atomistische Hypothese. Den Inbegriff der auf Grund einer Hypothese gegebenen Erklärungen bezeichnet man als *Theorie*. Die Atomtheorie umfaßt die Gesammtheit der auf Grund der atomistischen Hypothese aufgebauten Erklärungen.

Die *theoretische Chemie* giebt die Erklärung der chemischen Erscheinungen auf Grund gewisser Hypothesen, wie sie in den vorangegangenen Ausführungen entwickelt wurden, und auf welche die chemischen Thatsachen selbst mehr oder weniger zwingend hinführen. Der Natur der Sache nach müssen sich die Theorien dem stets wachsenden Heer von Thatsachen anpassen. „Einmal aufgestellte Hypothesen entwickeln sich durch die Fortschritte der Wissenschaft von selbst; neu entdeckte Thatsachen dienen ihnen als Stützen oder nöthigen zu Modificationen.“ [Kekulé (*Deutsche Ges. Ber.* 1869, 365).] Das unbedingte Geltenlassen von Thatsachen, welche mit einer Theorie nicht in Einklang zu bringen sind, trägt den Keim zur weiteren Ausbildung und Vervollkommnung der Theorie in sich.

Der eigentliche *Werth einer Theorie* besteht nicht etwa in der ihr zu Grunde liegenden Hypothese, sondern darin, daß sie erkannte Thatsachen einheitlich zu verknüpfen und neue Beziehungen zu erkennen gestattet. Insofern haben alle in der Chemie zugelassenen theoretischen Ansichten bleibenden Nutzen gewährt, wenn sie selbst auch längst durch andere Anschauungen verdrängt sind. Es liegt in der Natur der Sache und ist mit dem steten Fortschritt der Wissenschaft eng verknüpft, daß Theorien stets umfassender werden oder, falls sie sich einer ferneren Er-

weiterung als nicht fähig erweisen, anderen umfassenderen Theorien weichen müssen, ohne daß damit die Beziehungen und Unterschiede, welche eine verdrängte Theorie auszudrücken und zu erschließen gestattete, vernichtet werden.

Wenn dieser *Wandelbarkeit der Theorien* gegenüber die Thatsachen den Vorzug der Unvergänglichkeit behaupten, so ist zu bedenken, daß durch eine bloße Summe von Thatsachen noch keine Wissenschaft gebildet wird. Die Thatsachen bilden die Grundlage, auf der sich jede Erfahrungswissenschaft nothwendig aufbauen muß; der eigentliche Werth wird ihnen erst verliehen durch die Ideen, welche sich aus ihnen entwickeln und uns in den sie verknüpfenden Zusammenhang von Ursache und Wirkung nähere Einsicht gestatten. „Der theoretische Theil hat die Chemie erst zum Range einer Wissenschaft erhoben, er macht ihr geistiges Element aus, ohne welches sie nur eine Summe von Erfahrungssätzen, von rein empirischen Thatsachen sein würde.“ [RAMMELSBERG (*Lehrb. der Stöchiometrie*).]

Eine wissenschaftliche Darstellung der chemischen Erscheinungen ist also ohne Theorien nicht möglich, und die Abneigung gegen Theorien, welche mitunter als besonderer Vorzug zur Schau getragen wird, beruht auf einer Selbsttäuschung. Bei näherer Betrachtung erweist sich dieselbe als eine bequeme Scheu, veraltete eingefleischte Hypothesen und Theorien, die man auch durch lange Gewohnheit nicht mehr streng genug von den Thatsachen unterscheidet, sondern wie solche handhabt, abzustreifen und sich in neue, dem ungeheueren Zuwachs stets neuer Thatsachen mehr entsprechende Anschauungen hinein zu finden. Die Geschichte der chemischen Theorien zeigt unverkennbar häufig genug, daß Theorien kaum zu früh durch neue umfassendere, der Erfahrung sich mehr anpassende gestürzt wurden, sondern daß meist, in Folge eines allzu conservativen Geistes und allzu starken Autoritätsglaubens, veraltete, unzureichende Anschauungen mit einer Hartnäckigkeit festgehalten zu werden pflegen, die, wenn sie auch einerseits vor schädlicher Ueberstürzung bewahrt, doch andererseits dem rascheren Fortschritt der Wissenschaft häufig genug hindernd in den Weg getreten ist, freilich auf die Dauer ohne den erstrebten, aber mit *dem* Erfolg, daß die über Gebühr aufrecht erhaltenen Ansichten dann auch um so gründlicher beseitigt wurden.

Eben weil die Theorien den Thatsachen nicht fremd sind, sondern gewissermaßen einen geistigen Extract der letzteren darstellen, müssen sich dieselben ändern, so lange unsere Erfahrung durch stets neue Thatsachen bereichert wird. Der rasche Wechsel oder, zutreffender gesagt, die rasche Weiterentwicklung und Ausbildung der theoretischen Ansichten muß insofern als ein günstiges Zeichen für die Wissenschaft aufgefaßt werden, als sie beweist, daß eine große Zahl fleißiger Arbeiter das Gebiet der Chemie mit sichtlichem, ja erstaunlichem Erfolge bebaut.

Eine *vollkommene Theorie der Chemie* würde uns den Zusammenhang aller Naturgesetze darzulegen haben, durch deren Zusammenwirken die chemischen Erscheinungen und Vorgänge bedingt sind. Nun hat aber die Chemie immerhin nur verhältnißmäßig wenige Gesetze mit Sicherheit ermittelt. Sie besitzt z. B. noch keine umfassende Kenntniß über die Ursache der Verschiedenheit der Elemente, über das Wesen der chemischen

Verwandtschaft, d. h. über die Gesetze, von welchen das Entstehen und Bestehen der chemischen Verbindungen abhängt. Hierüber und über manches andere hat die Chemie durch weitere Forschungen nähere Erfahrungen zu sammeln und diese zu verallgemeinern, bevor von einer Gesammttheorie die Rede sein kann, welche uns gestattete, aus gegebenen Bedingungen im Voraus die eintretenden Erscheinungen unfehlbar abzuleiten, wenn auch nicht zu verkennen ist, daß auf einzelnen Gebieten der Chemie innerhalb gewisser Grenzen eine deductive Behandlung immer mehr Eingang findet und immer mehr durchführbar wird. „Es sind deshalb alle theoretischen Betrachtungen nur Wahrscheinlichkeits- und Zweckmäßigkeitsbetrachtungen. Aus einer großen Anzahl von Thatsachen hergeleitet, bei Anwendung auf andere passend gefunden, sind sie vorerst als ein der Wahrheit sich nähernder Ausdruck, aber deshalb nicht als erkannte Wahrheit zu betrachten.“ [KEKULÉ (*Organ. Chemie* 1861, 1, 95).] — Oder um in dieser Hinsicht noch eine andere Aeußerung von H. KOPP (*Theoretische Chemie* 1863, 351) anzuführen: „Für das ausgedehnte und stets sich erweiternde Gebiet der Chemie hat man sich noch nicht zu einem Standpuncte erhoben, welcher alle auf jenem Gebiete befindlichen Gegenstände in allen ihren Beziehungen gleich deutlich überblicken ließe. Die bis jetzt vorgeschlagenen Betrachtungsweisen gestatten nur oder vorzugsweise den deutlichen Ueberblick über einzelne Partieen jenes Gebiets. Die Betrachtungen von verschiedenen Standpuncten zeigen die Gegenstände ungleich deutlich und anders zu einander liegend; sie lassen die verschiedenen Beziehungen derselben zu einander, wie die verschiedenen Partien selbst, ungleich scharf hervortreten.“

Aber man ist deshalb keineswegs berechtigt, die theoretischen Betrachtungsweisen gering zu schätzen. Sie allein machen es uns möglich, uns in dem Labyrinth von Thatsachen zurecht zu finden und das reiche empirische Material übersichtlich zu ordnen. Sie sind zugleich der Wegweiser, um neue, nicht etwa müßige, sondern die Wissenschaft fördernde Erfahrungen in bewußter Weise zu sammeln. In letzterer Hinsicht vergleicht schon BACO die Untersuchungsmethoden mit drei verschiedenen Arten im Dunklen zu wandeln: entweder man tappt herum so gut man kann, oder man läßt sich von der Hand eines Anderen leiten, oder man läßt die Richtung seiner Schritte durch eine Laterne bestimmen, d. h. man stellt Versuche in bestimmter Ordnung, mit einem bestimmten Zweck in Uebereinstimmung mit erkannten Gesetzen an, und dies wird wohl selten der Fall sein können, ohne daß eine Theorie wenigstens die Fragestellung bestimmt. Auch für die Technik möchte wohl selten noch blinde Probirerei ein ersprießliches Resultat ergeben. Die Zahl der Thatsachen, welche die Chemie ermitteln könnte, ist unendlich groß, und handelt es sich deshalb hauptsächlich darum, *nur Das zu suchen, was des Findens werth ist.*

Es hat daher nichts Auffallendes, wenn STOKES vor einigen Jahren als Präsident der britischen Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften als Zweck dieser Vereinigung angab: „der wissenschaftlichen Forschung eine mehr systematische Richtung zu geben.“ Ein chemisches System, eine geordnete Zusammenstellung der chemischen Erscheinungen, welche zugleich noch auszufüllende Lücken erkennen läßt, ist aber heutigen Tags

nur auf Grundlage theoretischer Anschauungen möglich. „Wir haben gelernt, daß die Theorien zur Fortentwicklung nothwendig sind und daß, wenn auch der reale Inhalt der Wissenschaft in den Thatsachen liegt, die wahre geistige Bedeutung derselben erst durch die, die einzelnen Beobachtungen verknüpfenden Hypothesen gegeben wird, so daß der momentane Zustand eigentlich weit mehr in der Art der Erklärung der Beobachtungen als in diesen selbst liegt.“ [LADENBURG (*Entwicklungsgeschichte der Chemie* 1869, 4).] Doch ist dabei nicht zu vergessen, daß „in experimentellen Wissenschaften in letzter Instanz der Versuch entscheidet“ [KEKULÉ (*Deutsche Ges. Ber.* 1869, 365)] auch über die Zulässigkeit einer Hypothese, und daß man sich beim Studium derselben stets darüber klar werden muß, was Thatsache und was Hypothese ist.

Nach diesen Ausführungen wird auch *das gleichzeitige Bestehen verschiedener chemischer Theorien neben einander*, wie solche in den vorausgegangenen Abschnitten dargelegt wurden, um so weniger auffällig erscheinen, als bei aller sonstigen Meinungsverschiedenheit immerhin alle Chemiker übereinstimmend auf der S. 1 entwickelten atomistischen Grundanschauung fußen und der oft heftige Streit sich also nur um Einzelnheiten dieser allgemein getheilten, weil unumgänglichen Auffassung dreht. Abgesehen davon, daß schließlich nicht so besonders viel darauf ankommt, in welcher Form thatsächliche Beziehungen erkannt und dargestellt werden, liegen zudem die Streitpuncte stets auf Gebieten, welche noch nicht genügend durchforscht, aber geradezu von der Forschung erreicht sind. Man darf daher mit Recht behaupten, diejenigen Fragen, über welche man am heftigsten streite, seien auch einer den Streit schlichtenden experimentellen Entscheidung nicht sehr ferne. Gerade die allgemein von allen Chemikern getheilte Ueberzeugung, daß über die schließliche Berechtigung einer jeden Hypothese der Versuch zu entscheiden habe und entscheiden werde, schließt in dem damit Hand in Hand gehenden Bestreben der wissenschaftlichen Vertreter der einzelnen verschiedenen Anschauungen, ihre chemischen Ansichten theils an den schon erforschten Thatsachen, theils durch weitere Beobachtungen zu begründen, eine fruchtbringende Anregung zur weiteren Förderung der wissenschaftlichen Chemie in sich. Es dürfte daher in Hinsicht auf die sich bekämpfenden chemischen Theorien eine genügende Beruhigung liegen in dem Heraklit'schen Satze:

πόλεμος πατὴρ παντῶν.

Temperatur gasförmiger Körper.

R. Clausius (*Pogg.* 1857, 100, 372; 1862, 115, 52).
L. Pfaundler (*Pogg.* 1867, 131, 60).
Alex. Naumann (*Ann. Pharm.* 1867, Suppl. 5, 354).

Die Temperatur der Gase drückt die den Bewegungszuständen der Moleküle entsprechende mittlere lebendige Kraft der letzteren aus (vergl. S. 15 zusammen mit S. 28). Zum Unterschied von dieser *Mitteltemperatur* hat Alex. Naumann (*Ann. Pharm.* 1867, Suppl. 5, 354) die der lebendigen Kraft der augenblicklichen Bewegung eines einzelnen Moleküls entsprechende Temperatur als *Molekültemperatur* bezeichnet. Außer der geradlinig fortschreitenden Bewegung der Moleküle der Gase muß aber auch noch eine Bewegung der Bestandtheile derselben, eine Bewegung der das Molekül zusammensetzenden Atome stattfinden. Denn wenn eine Anzahl in fortschreitender Bewegung begriffener Moleküle in ihren Bestandtheilen keine Bewegung hätte, so würde diese bald durch die Stöße der Moleküle gegeneinander und gegen die festen Wände erzeugt werden. Erst wenn alle Bewegungen, welche überhaupt entstehen können, ein gewisses von der Beschaffenheit der Moleküle abhängiges Verhältniß zu einander haben, werden sie sich gegenseitig nicht weiter vermehren oder vermindern [R. Clausius (*Pogg.* 1857, 100, 356)]. Es drückt daher die Temperatur nicht allein die dem Bewegungszustand der Moleküle entsprechende mittlere lebendige Kraft aus, sondern zugleich den mittleren Bewegungszustand auch der Atome. Die der lebendigen Kraft der Bewegungen der einzelnen Bestandtheile des Moleküls innerhalb der Sphäre des letzteren entsprechende Temperatur sei durch *Atomtemperatur* bezeichnet. In Folge des Anstoßens der Moleküle sind die Temperaturen der einzelnen Moleküle unter sich und diejenigen der Atome verschiedener Moleküle untereinander verschieden; beide schwanken um die Mitteltemperatur, so daß diese einerseits das Mittel der Molekültemperaturen und andererseits dasjenige der Atomtemperaturen ausdrückt [Alex. Naumann (*Ann. Pharm.* 1867, Suppl. 5, 354)]. Bezüglich dieser Schwankungen bieten sich zwei naheliegende Annahmen: einmal daß bei jeder Mitteltemperatur gleiche Abweichungen einerseits nach oben, andererseits nach unten für je eine gleiche Anzahl von Molekülen statthaben; zum anderen daß geringere Abweichungen einer größeren Anzahl von Molekülen zukommen [Alex. Naumann (*Ann. Pharm.* 1867, Suppl. 5, 360 u. 366)]. Diese einfachsten und wahrscheinlichsten Voraussetzungen finden eine thatsächliche Bestätigung in dem weiter unten zu betrachtenden Verlauf der Dissociation gasförmiger Körper, d. h. in der

Art, wie die Zersetzung gasförmiger Körper bei steigender Temperatur von ihrem Beginn aus bis zu ihrer Vollendung zunimmt. Die Beobachtungen über Dissociation gewähren zugleich einen Anhalt zur ungefähren Schätzung der merklichen größten Abweichungen der Molekültemperaturen von der herrschenden Mitteltemperatur. HORSTMANN (*Deutsche Ges. Ber.* 1868, 210) macht die Annahme, daß die der von NAUMANN (*Ann. Pharm.* 1867, Suppl. 5, 366) schon angedeuteten graphischen Darstellung der Vertheilung der Temperaturen entsprechende Curve die sogenannte Wahrscheinlichkeitscurve sei.

Temperaturbestimmung. Die Aenderung der Temperatur oder der lebendigen Kraft einer gegebenen Gasmenge gibt sich kund bei gleichbleibendem Volum durch Druckänderung, bei gleichbleibendem Druck durch Volumänderung gemäß dem GAY-LUSSAC'schen Gesetz (vergl. S. 22). Demnach bietet die Ausdehnung beziehungsweise Spannungsänderung eines gegebenen Gasvolums ein geeignetes Mittel zur Messung von Temperaturen. Die hierzu dienenden Apparate, in welchen man als nahezu vollkommenes Gas die Luft benutzt, heißen *Luftthermometer*. Alle genauen Temperaturbestimmungen müssen sich auf die Angaben des Luftthermometers beziehen. Selbstverständlich läßt sich zur genauen Ermittlung von Temperaturen auch jedes andere Thermometer, z. B. ein Flüssigkeitsthermometer benutzen, wenn nur dessen Angaben in diejenigen eines Luftthermometers übersetzt werden. Die Luftthermometer sind weniger bequem zu handhaben als *Quecksilberthermometer*, die zudem einer Correction wegen des veränderlichen äußeren Drucks nicht bedürfen. Man bedient sich deßhalb im Allgemeinen der letzteren bei Temperaturbeobachtungen. Da aber die Ausdehnung des Quecksilbers nicht gleichen Schritt hält mit derjenigen der Luft, d. h. nicht der absoluten Temperatur proportional ist und daher unmittelbar keinen genauen Ausdruck der Temperatur liefert, so müssen für genaue Bestimmungen die Angaben des Quecksilberthermometers mit denjenigen des Luftthermometers verglichen und auf letztere bezogen werden (vergl. bei „*Ausdehnung von Flüssigkeiten*“).

Zusammendrückung der Gase.

Die vollkommenen Gase, das sind diejenigen, für welche der Einfluß der gegenseitigen Anziehung der Moleküle verschwindend klein ist, folgen genau dem Gesetz von MARIOTTE und von GAY-LUSSAC: ihr Volum ist umgekehrt proportional dem Druck und direct proportional der absoluten, von — 275° an gezählten, Temperatur. Für verschiedene vollkommene Gase steht die Dichte in genauem Zusammenhang mit dem streng giltigen AVOGADRO'schen Gesetz, sie ist genau proportional den Molekulargewichten. Diese gesetzmäßigen Beziehungen haben jedoch strenge Geltung nur innerhalb nicht allzuweiter Grenzen. Wird z. B. durch fortwährend zunehmenden Druck bei gleichbleibender Temperatur die mittlere Entfernung der Moleküle immer mehr verringert, so kann dadurch die gegenseitige Anziehung der Moleküle, welche in größerer Entfernung vernachlässigt werden dürfte, einen erheblichen Betrag annehmen. Es wird dann z. B. durch doppelten Druck das Gas nicht nur auf das halbe Volum gebracht werden, sondern auch dadurch, daß die mittlere Entfernung der Gasmoleküle jetzt kleiner als vorher, die Anziehung derselben mithin größer geworden ist,

eine weitere Volumverminderung erleiden. Wenn demnach die Volumverminderung eines Gases bei steigendem Druck eine stärkere ist, als dem umgekehrten Verhältniß des letzteren entspricht, so ist zu schließen, daß das betreffende Gas ein unvollkommenes ist, daß eine merkliche Anziehung seiner Moleküle statt hat. Aus von REGNAULT (*Mémoires de l'académie* 1847, 21, 329 bis 428; *J. B.* 1847/48, 136) angestellten Versuchen ergeben sich bei den nachverzeichneten Gasen für das Verdichtungsverhältniss m die beistehenden Druckkräfte:

m	Atmosph. Luft.	Stickstoffgas.	Kohlensäure.	Wasserstoffgas.
1	1·000000	1·000000	1·000000	1·000000
2	1·997828	1·998634	1·98292	2·001110
3	2·993601	2·995944	2·94873	3·003384
4	3·987432	3·991972	3·89736	4·006856
5	4·979440	4·968760	4·82880	5·011615
6	5·969748	5·980350	5·74296	6·017676
7	6·958455	6·972791	6·63985	7·025102
8	7·945696	7·964112	7·51936	8·033944
9	8·931573	8·954361	8·38152	9·044244
10	9·916220	9·943590	9·22620	10·056070
11	10·899724	10·931833	10·05345	11·069454
12	11·882232	11·919120	10·86324	12·084456
13	12·863838	12·905516	11·65541	13·101144
14	13·844670	13·891052	12·43018	14·119504
15	14·824845	14·875770	13·18695	15·139650
16	15·804480	15·859712	13·92608	16·161632
17	16·783675	16·842920	14·64771	17·185470
18	17·762562	17·825436	15·35148	18·211230
19	18·741258	18·807321	16·03733	19·238963
20	19·719880	19·788580	16·70540	20·268720

Die vorstehenden Zahlen für atmosphärische Luft, für Stickstoff und in höherem Grade noch diejenigen für Kohlensäure zeigen, daß der Bruchtheil, um welchen sich bei gleichem relativen Wachsthum des Drucks die genannten Gase mehr zusammenziehen, als dem umgekehrten Verhältniß des Drucks entspricht, mit steigendem Anfangsdruck zunimmt. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß die Molekularanziehung zu einer höheren Potenz der Entfernung im umgekehrten Verhältnisse steht. Mit steigendem Druck und damit abnehmender Entfernung der Moleküle weichen also sogar die permanenten Gase Sauerstoff und Stickstoff immer mehr vom vollkommenen Gaszustand ab.

Für den Wasserstoff bleibt nach den vorstehenden Werthen von REGNAULT das Verdichtungsverhältniß hinter dem Druckverhältniß zurück (vergleiche S. 214). Doch geben neuere Versuche von CAILLETET (*Compt. rend.* 1870, 70, 1133; *J. B.* 1870, 53) ein entgegengesetztes Resultat, wonach auch für den Wasserstoff das Verdichtungsverhältniß dem Druckverhältniß immer mehr voraneilt, wenn auch nicht so rasch wie für Luft. Letztere läßt nun ihrerseits nach den Versuchen von CAILLETET sonderbarerweise gegen 80 atm ein Maximum in der relativen Raumerfüllung hervortreten, um dann rascher als der Wasserstoff abzunehmen. Die nachstehenden Zahlen geben die beobachtete Abweichung von dem MARIOTTE'schen Gesetz in der Form $\frac{P_1\ V_1}{P\ V}$, welcher Quotient bei strenger Geltung des letz-

teren stets = 1 sein würde. Die Versuche wurden ausgeführt mit 43·638 cbcm bei 15°:

Druck.	Wasserstoff.	Luft.	Druck.	Wasserstoff.	Luft.
60 atm	0·9810	1·0131	300 atm	0·8761	0·9465
80	—	1·0118	325	0·8670	0·9230
90	—	1·0106	350	0·8587	0·9047
100	0·9552	1·0098	375	—	0·8929
125	0·9442	1·0062	400	0·8347	0·8672
150	0·9372	1·0047	450	0·8136	0·8265
175	—	1·0027	500	0·7893	0·7927
200	0·9158	0·9990	550	0·7701	0·7502
225	0·9078	0·9862	605	0·7580	0·7215
250	0·9001	0·9792	660	—	0·6895
275	—	0·9599	705	—	0·6660

Sonach hat das MARIOTTE'sche Gesetz bei wenig höheren Drucken keine strenge Geltung mehr. Nachfolgende Zusammenstellung von Versuchen, welche REGNAULT (*Mémoires de l'académie* 1862, 26, 229 bis 262; *J. B.* 1863, 89) nur bis zu 2 atm ausführte, drückt die Abweichung der einzelnen Gase von dem MARIOTTE'schen Gesetz in einer Zahl $\frac{P\ V}{P_1\ V_1}$ aus. Es bezeichnen nämlich P und P_1 die Drucke in mm Quecksilberhöhe; $P\,V$ das Product aus dem Druck und dem Volum. Wäre das MARIOTTE'sche Gesetz richtig, so wäre $\frac{P\ V}{P_1\ V_1} = 1$. Die Versuche sind alle bei einer Temperatur von 7·7° angestellt:

Namen der Gase.	P	P_1	$\frac{P_1}{P}$	$\frac{P\ V}{P_1\ V_1}$
Atmosphärische Luft	702·78	1457·61	2·074	1·00215
Stickoxydgas	720·08	1416·33	1·967	1·00285
Kohlenoxydgas	703·18	1457·28	2·072	1·00293
Sumpfgas *)	706·53	1383·73	1·958	1·00634
Stickoxydulgas	703·10	1448·63	2·060	1·00651
Kohlensäure	774·03	1550·63	2·003	1·00722
Chlorwasserstoffsäure	708·93	1460·03	2·059	1·00925
Schwefelwasserstoff	722·53	1409·93	1·951	1·01083
Ammoniakgas	703·53	1435·33	2·040	1·01881
Schweflige Säure	697·83	1341·58	1·922	1·02088
Cyangas	703·48	1428·58	2·031	1·02353

*) REGNAULT vermuthet eine Verunreinigung des Sumpfgases durch eine die Zusammendrückbarkeit merklich vergrößernde Substanz.

Demnach entfernen sich die am leichtesten zu condensirenden Gase am meisten vom MARIOTTE'schen Gesetz. Obige Verhältnisse ändern sich bedeutend mit der Temperatur; die Aenderungen sind besonders rasch, wenn man sich der Condensationstemperatur nähert, welches Verhalten nachher erörtert werden wird. So nimmt für das nämliche Gas bei gleicher Druckänderung die Zusammendrückbarkeit zu, wenn die Temperatur abnimmt. Vergleicht man verschiedene Gase, so ist bei gleicher Druckzunahme und bei der nämlichen Temperaturabnahme die Zunahme der Zusammendrückbarkeit um so größer, je näher ein Gas seinem Condensationspunkt ist. Als Beleg hiefür mag die von AMAGAT (*N. Arch. phys. nat.* 40, 320; 41, 365; *J. B.* 1871, 55) untersuchte Zusammendrückbarkeit der

schwefligen Säure und der Kohlensäure dienen. Derselbe ging von dem Atmosphärendruck P aus und brachte die Gase auf die Hälfte des ursprünglichen Volums. Nachstehende Tabelle enthält die Versuchsergebnisse in Werthen des Verhältnisses $\frac{P\ V}{P_1\ V_1}$:

Temperatur.	Schweflige Säure.	Kohlensäure.
bei 8°		1·0065
„ 15°	1·0185	
„ 50°	1·0110	1·0036
„ 100°	1·0054	1·0023
„ 150°	1·0032	1·0014
„ 200°	1·0021	1·0008
„ 250°	1·0016	1·0006

AMAGAT (*Compt. rend.* 75, 479; *J. B.* 1872, 40) hat auch die Zusammendrückbarkeit des Wasserstoffs und der Luft *bei hohen Temperaturen* untersucht, indem er das unter dem Druck von 2 atm stehende Gasvolum durch Oeffnen eines, die Verbindung mit einem zweiten Behälter vermittelnden, Hahnes sich auf das doppelte Volum ausdehnen ließ. Die Versuche ergaben die nachstehenden Werthe für $\frac{P\ V}{P_1\ V_1}$:

Temperatur.	Luft.	Wasserstoff.
100°	1·00011	—
250°	1·00025	0·99986
320°	1·00018	—

Hiernach stehen beide Gase dem MARIOTTE'schen Gesetz nahe, von welchem auch der Wasserstoff nicht im entgegengesetzten Sinne abweicht (vergl. S. 211), und das MARIOTTE'sche Gesetz erweist sich als ein Grenzgesetz, welchem alle Gase bei Temperaturerhöhung zustreben, und keineswegs als ein besonderer Fall, der für jedes Gas nur streng giltig sei bei einem gewissen Abstand von der Condensationstemperatur, jenseits dessen dann die Abweichung im entgegengesetzten Sinne erfolge. Zu entgegengesetzten Resultaten führen jedoch die nachfolgenden, insbesondere auf Versuche von NATTERER bei sehr hohen Drucken sich stützenden Erörterungen von BUDDE.

Ueber die Zusammendrückbarkeit permanenter Gase durch hohe Drucke hat NATTERER (*Wien. Akad. Ber.* 12, 199; *Pogg.* 94, 436; *J. B.* 1854, 87) Versuche angestellt. Nach denselben sind bei den nachstehend aufgeführten Drucken die beistehenden unter dem atmosphärischen Drucke gemessenen Volume der verschiedenen Gase in dem nämlichen Raume der Verdichtungsflasche enthalten.

Druck in Atmosphären.	In denselben Raum zusammengepreßte Gasvolume. Wasserstoff.	Sauerstoff.	Stickstoff.	Luft.	Kohlenoxyd.
2790	1008	—	705	726	727
2500	977·5	—	684	704	708
2000	899	—	641	661	669
1500	776	—	590	607	617
1354	—	657	—	—	—
1000	623	595	519	527	544
500	396	439	381	396	412
100	98	100	99	100	100
50	50	50	50	50	50
0	0	0	0	0	0

Die *Abweichungen* der Gase, insbesondere des Wasserstoffs, vom MARIOTTE'schen Gesetz hat E. BUDDE (*J. pr. Chem.* 1874, [2] 9, 30) zum Gegenstand erklärender Betrachtungen gemacht. Bezeichnet v das Volum eines Gases, p seinen Druck, so sollte bei unveränderlicher Temperatur nach MARIOTTE $p\,v$ = const. sein; in Wirklichkeit ist aber $p\,v$ = const. + φ (p), wo φ das Symbol einer noch nicht näher bekannten Function ist. Die Function kann positiv oder negativ sein; ist sie für ein Gas positiv, so werde dasselbe positiv abweichend, im entgegengesetzten Falle negativ abweichend genannt. REGNAULT (vergl. S. 211) erkannte, daß der Wasserstoff eine positive, alle anderen Gase eine negative Abweichung zeigen; seine Ergebnisse gelten für einen Druck bis zu 30 atm und eine Temperatur von nahe 4°. Nach den Versuchen von NATTERER (*Wien. Akad. Ber.* [2. Abth.] 1850, 5, 351; 1851, 6, 557; *J. B.* 1851, 59; *Wien. Akad. Ber.* [2. Abth.] 12, 199; *Pogg.* 94, 436; *J. B.* 1854, 87; vergl. auch S. 213) verwandelt sich die negative Abweichung von Luft, Stickstoff und Kohlenoxyd bei sehr hohem Druck in eine positive, welche schließlich sogar stärker wird als diejenige des Wasserstoffs, übrigens auch bei diesem einen enorm hohen Grad erreicht. Einem Druck von 2790 atm entspricht eine Verdichtung

von	Wasserstoff	Stickstoff	Luft	Kohlenoxyd
auf	$\frac{1}{1008}$	$\frac{1}{705}$	$\frac{1}{726}$	$\frac{1}{727}$.

Es läßt sich nun aus der KRÖNIG-CLAUSIUS'schen Gastheorie für die positiven Abweichungen vom MARIOTTE'schen Gesetz eine einfache Erklärung geben, deren Consequenzen mit diesem Verhalten in auffallender Weise zusammentreffen.

Man kennt die Bedingungen für die vollkommene Gasicität, welche CLAUSIUS festgesetzt hat: Verschwinden der anziehenden Kräfte, die zwischen den Molekülen thätig sind, Verschwinden des Radius der Wirkungssphären gegen die mittleren Bahnlängen der Moleküle, Verschwinden der Zeit, welche zu einem Stoß gebraucht wird, gegen die Zeit der freien Bewegung eines Moleküls. Die letzte Bedingung schließt die andere mit ein, daß das Stück der Bahn, auf dem ein Molekül der abstoßenden Wirkung eines andern ausgesetzt ist, gegen die Bahnlänge der freien Bewegung verschwinde. Bei einem realen Gas sind nun zunächst die Anziehungen der Moleküle nicht völlig aufgehoben, und man ist allgemein darüber einig, daß eben den Anziehungsresten die gewöhnlichen, negativen Abweichungen vom MARIOTTE'schen Gesetz zuzuschreiben seien. Man hat sich sogar daran gewöhnt, die Vollkommenheit eines Gases nach ihnen allein zu beurtheilen, und hat demgemäß den Wasserstoff hier und da ein „mehr als vollkommenes" Gas nennen und sein Verhalten als widersinnig in Zweifel ziehen wollen. Wenn aber die durch Anziehung hervorgebrachten Unvollkommenheiten in einem Körper bis auf die letzte wahrnehmbare Spur verschwinden, so bleiben immer noch zwei Ursachen übrig, die eine merkliche Abweichung desselben vom MARIOTTE'schen Gesetz bedingen können. Erstens nämlich wird der Radius der Sphäre, innerhalb deren jedes Molekül elastisch abstoßend

wirkt, eine wenn auch geringe Größe ε haben, zweitens kann die Zeit eines Stoßes und die Tiefe, bis zu der die Elasticität der Moleküle nachgiebt, gegen die Zeit und die mittlere Länge der freien Bewegung einen kleinen Betrag von der Ordnung ζ aufweisen. Nach den Betrachtungen, welche CLAUSIUS über die Art des Abprallens angestellt hat, kann man sich die Moleküle so vorstellen, als ob jedes derselben einen Raum vom mittleren Radius δ, dessen Centrum sein Schwerpunkt ist, durch abstoßende Kräfte sperrte. Eine Kugel vom Radius $2\,\delta$ nennt CLAUSIUS die Wirkungssphäre des Moleküls; die Kugel vom Radius δ wollen wir seine Elasticitätssphäre nennen. Man kann die Moleküle für die Betrachtung ersetzen durch elastische Kugeln von der Größe der Elasticitätssphären. Es ist ferner nicht unwahrscheinlich, daß die abstoßenden Kräfte, welche das Abprallen verursachen, bei steigender Annäherung der Moleküle sehr rasch wachsen, daß also die Elasticitätssphären als *hart* elastisch zu betrachten seien. Demnach wäre ζ gegen ε eine kleine Größe, und von den beiden zuletzt genannten Abweichungen würde sich die erste vorwiegend geltend machen. Jedenfalls darf man voraussetzen, daß bei constanter Temperatur die Elasticität der Moleküle durch die Zahl der Stöße, welche in der Zeiteinheit stattfinden, nicht geändert werde; so lange also die Bahnlängen hinreichend groß sind, darf man die Elasticitätssphären bei constanter Temperatur als incompressible Räume von unveränderlicher Größe behandeln.

Wird demnach der Druck eines Gases variirt, so trifft die Volumänderung nur die leeren Räume zwischen den Elasticitätssphären; diese selbst füllen einen constanten Raum. Für ein Gas, in welchem kein anderer Grund der Abweichung vom MARIOTTE'schen Gesetz vorhanden ist, erhalten wir demnach, wenn v_1 sein Volum beim Drucke 1 bezeichnet: $v = k + \frac{v_1 - k}{p}$ oder, wenn man a statt $v_1 - k$ schreibt:

$$vp = a + kp \tag{24}$$

Legt man nun vorläufig die Hypothese zu Grunde: „Im Wasserstoff verschwinden die Anziehungen der Moleküle so vollkommen, daß sie bei der Discussion der REGNAULT'schen Beobachtungen ganz außer Acht gelassen werden können. Die Abweichungen vom MARIOTTE'schen Gesetz, welche das Gas zeigt, rühren davon her, daß die Elasticitätssphären seiner Moleküle gegen den Raum, den es im Ganzen einnimmt, eine nicht ganz unmerkliche Größe haben," so ist k der Raum, den die Elasticitätssphären in einem gegebenen Wasserstoffquantum füllen, a der leere Raum, welcher bei 4° und 1 Meter Druck zwischen ihnen enthalten ist. $\frac{k}{a}$ findet sich aus REGNAULT's Versuchen im Mittel zu 0·0007, das heißt also:

„Bei 4° und 1 Meter Druck füllen die Elasticitätssphären des Wasserstoffs 0·0007 von dem Volum, welches leer zwischen ihnen enthalten ist"; oder, da $\frac{0·0007}{1·0007}$ merklich gleich 0·0007 ist, „bei 4° und 1 Meter Druck füllen die Elasticitätssphären des Wasserstoffs 0·0007 vom scheinbaren Volum desselben."

Wie oben bemerkt, ist der Radius einer CLAUSIUS'schen Wirkungssphäre das Doppelte vom Radius unserer Elasticitätssphären; das Volum, welches die Wirkungssphären füllen, ist demnach das 8fache von dem der Elasticitätssphären. Es hat nun CLAUSIUS den Satz bewiesen, daß der Radius der Wirkungssphären sich zur mittleren Weglänge der Moleküle verhält, wie der Raum, den die Wirkungssphären füllen, zu dem Raum, den das Gas im Ganzen einnimmt. Bezeichnet also l die mittlere Weglänge der Wasserstoffmoleküle, so ist $\frac{2\delta}{l} = \frac{8k}{v}$, $\frac{\delta}{l} = \frac{4k}{v}$ und das Verhalten des Wasserstoffs läßt sich auch reduciren auf den Satz: „In Wasserstoff von 4° und 1 Meter Druck beträgt die mittlere Weglänge der Moleküle das 358fache vom Radius der Elasticitätssphären."

Man könnte in dem obigen Annäherungswerth von k noch etwas Unwahrscheinliches finden. Aus demselben ergibt sich nämlich durch eine sehr einfache Rechnung, daß bei 4° und 1 atm Druck der mittlere Abstand der Moleküle im Wasserstoff etwa das 20fache vom Radius der Elasticitätssphären beträgt. Man ist aber gewohnt — mit wie viel Grund, mag dahin gestellt sein — sich die Abstände der Moleküle als sehr groß gegen „deren Dimensionen" vorzustellen. Was nun unter „Dimensionen der Moleküle" zu verstehen sei, ist schwerer zu sagen, wenn man sich nicht darunter die Elasticitätssphären derselben oder etwas Aehnliches denken will; die Zahl 20 könnte demnach etwas klein erscheinen. Aber einerseits ist sie groß genug, um den Bedingungen der Gasicität annähernd zu genügen — das zeigt eben unsere ganze Rechnung, insbesondere die Gleichung (24) auf S. 215; andererseits kommen ihr die Versuche von NATTERER direct zu Hilfe. Denn aus diesen ergibt sich: wenn man Wasserstoff von 1 atm auf $\frac{1}{1000}$ seines Volums bringt, bleibt vom MARIOTTE'schen Gesetz in demselben nichts Merkliches mehr übrig; und daraus folgt: wenn man die mittleren Abstände der Wasserstoffmoleküle bei 1 atm auf $\frac{1}{10}$ verkleinert, werden sie Größen von gleicher Ordnung mit den Dimensionen, auf welche die specifischen Kräfte der Moleküle wirksam sind.

Jedes der Zahlenpaare, welche NATTERER für p und $\frac{1}{v}$ gibt, kann man mit dem Anfangsdatum combiniren, welches lautet: „Das Volumen beim Druck einer Atmosphäre ist = 1 gesetzt", und man kann daraus für jedes Zahlenpaar den Werth von $\frac{k}{a}$ berechnen. So erhält man folgende Tabelle:

p	$\frac{1}{v}$	$\frac{k}{v}$	p	$\frac{1}{v}$	$\frac{k}{v}$
atm		m	atm		m
2790	1008	0·00083	1862	868	0·00081
2689	998	0·00083	1821	858	0·00081
2594	988	0·00082	1781	848	0·00081
2505	978	0·00082	1741	838	0·00081
2423	968	0·00082	1701	828	0·00081
2347	958	0·00081	1662	818	0·00082
2277	948	0·00081	1623	808	0·00082
2213	938	0·00081	1584	798	0·00082
2154	928	0·00081	1[illegible]46	788	0·00081
2098	918	0·00081	1508	778	0·00082
2044	908	0·00081	1471	768	0·00082
1995	898	0·00081	1434	758	0·00081
1948	888	0·00081	1398	748	0·00080
1904	878	0·00081	1362	738	0·00082

p	$\frac{1}{v}$	$\frac{k}{v}$	p	$\frac{1}{v}$	$\frac{k}{v}$
atm		m	atm		m
1326	728	0·00082	505	398	0·00070
1292	718	0·00081	488	388	0·00069
1259	708	0·00081	471	378	0·00069
1226	698	0·00081	454	368	0·00068
1194	688	0·00080	438	358	0·00067
1164	678	0·00081	423	348	0·00067
1134	668	0·00081	408	338	0·00067
1104	658	0·00081	393	328	0·00067
1074	648	0·00080	379	318	0·00067
1044	638	0·00080	365	308	0·00067
1015	628	0·00080	352	298	0·00068
986	618	0·00079	339	288	0·00068
958	608	0·00079	326	278	0·00070
930	598	0·00079	313	268	0·00071
903	588	0·00078	300	258	0·00072
876	578	0·00077	287	248	0·00072
850	568	0·00077	274	238	0·00073
824	558	0·00076	261	228	0·00073
799	548	0·00075	246	218	0·00069
775	538	0·00075	235	208	0·00073
751	528	0·00075	222	198	0·00072
728	518	0·00073	209	188	0·00071
706	508	0·00073	196	178	0·00068
685	498	0·00072	183	168	0·00065
665	488	0·00072	170	158	0·00059
646	478	0·00072	158	148	0·00057
627	468	0·00071	146	138	0·00053
608	458	0·00071	134	128	0·00046
590	448	0·00071	123	118	0·00046
573	438	0·00071	111	108	0·00033
556	428	0·00071	100	98	0·00027
539	418	0·00071	89	88	0·00017
522	408	0·00070	78	78	0·00000

NATTERER's Druckeinheit ist die Atmosphäre; die obigen Werthe von $\frac{k}{a}$ sind durch Division mit 0·760 auf 1 m als Einheit reducirt.

Die Versuchstemperatur hat NATTERER nicht angegeben; ebenso geht aus seinem Bericht hervor, daß er die Differenz zwischen dem augenblicklichen Barometerstand und 0·760 m als eine zu vernachlässigende Größe betrachtet hat. Es bleibt daher Nichts übrig, als seine Resultate, so wie sie da sind, mit denen REGNAULT's zu vergleichen.

Die Uebereinstimmung ist immer noch eine merkwürdig gute. Bei Drucken unter 170 atm ergibt sich $\frac{k}{a}$ zu klein, und nach dem, was über seine Methode bekannt ist, lässt sich kaum bezweifeln, daß dieser Umstand in der mangelhaften Empfindlichkeit des NATTERER'schen Apparates seinen Grund hat. Von 170 atm an aber werden die Zahlen für $\frac{k}{a}$ nahe constant, und ihr Mittelwerth bis hoch hinauf zu 700 atm entfernt sich nicht wesentlich von 0·0007, d. i. von dem REGNAULT'schen Werth.

Für die höchsten Pressionen zeigt sich ein langsames Steigen derselben. Dieß ist mit der Theorie vollkommen im Einklang. Denn wenn die Annäherung der Moleküle aneinander mehr und mehr zunimmt, so gewinnt die Zeit, während deren dieselben abstoßend aufeinander wirken, an Bedeutung gegenüber der Zeit der freien Bewegung. Die Moleküle erleiden also auf einer relativ längeren Strecke der Bahn eine Abstoßung, sie verhalten sich so, als ob sie auch jenseits der Elasticitätssphären noch merklich abstoßend auf einander wirkten, d. h. die Function $\varphi\ (p)$ nimmt schließlich schneller zu, als der Druck. Das Wachsthum derselben in obigen Reihen ist aber so gering, daß es noch fraglich bleibt, ob man nicht besser thut, es vorläufig zu vernachlässigen und die Moleküle bis hoch hinauf als hart elastisch anzusehen.

Nach alle dem trägt nun Budde kein Bedenken, anzunehmen, daß die Beobachtungen von Natterer und die von Regnault sich derselben Gleichung $vp = a + kp$ mit dem Werth $\frac{k}{a} = 0{\cdot}0007$, bis gegen 700 atm unterordnen, und daß, über wie unter 700 atm, das Verhalten des Wasserstoffs sich in zweiter Annäherung erklären läßt durch die Annahme, die Elasticitätssphären seiner Moleküle haben eine nicht ganz verschwindende Größe.

Es wurde nun bisher vorausgesetzt, daß die Abweichungen unseres Gases vom Mariotte'schen Gesetz ganz ausschließlich durch die abstoßenden Kräfte seiner Moleküle bedingt seien. Diese Annahme ist die einfachste, aber sie ist weder nothwendig, noch sehr wahrscheinlich. Ein sehr kleiner Rest von Anziehungen mag auch im Wasserstoff immerhin noch vorhanden sein. Die Größe $\varphi\ (p)$ zerfällt dann in zwei Summanden, einen positiven und einen negativen, und unser Werth kp stellt die Differenz der beiden dar. Es ist aber wahrscheinlich, daß der negative Theil der Abweichung nach einem anderen Gesetz wachse, als der positive — wie das sich auch bei Luft und Kohlensäure deutlich zeigt. Da nun $\frac{k}{a}$ bis zu vielen Atmosphären so sehr nahe constant bleibt, so ist zu schließen, daß die negative Abweichung nicht im Stande ist, das Gesetz der positiven merklich zu stören, daß sie also gegen diese überhaupt nur einen geringen Betrag hat. Der Werth 0·0007 für das Verhältniß der Größe der Elasticitätssphären zu den Volumen des Gases mag also etwas zu klein sein; er bleibt aber immerhin angenähert richtig.

Derselbe Grund, der die Abweichung des Wasserstoffs veranlaßt, existirt nun auch für die anderen Gase, und er muß auch bei ihnen eine Tendenz zu positiver Abweichung hervorrufen. Ja, es ist nicht unwahrscheinlich, daß die schwereren Moleküle der anderen Gase größere Elasticitätssphären besitzen, als die des Wasserstoffs, daß also in ihre Abweichungen ein positives Element eingeht, welches die Gesammtabweichung des letzteren noch übertrifft. Und so sieht man denn in der That, daß Luft, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenoxyd bei Natterer schließlich noch erheblich weniger sich zusammendrücken lassen, als der Wasserstoff. Bei niedrigem Druck wird aber diese Eigenschaft der letzt-

genannten Körper durch die Anziehung ihrer Moleküle verdeckt. Unter allen Umständen hat man für ein Gas die Größe φ (p) in zwei Summanden zu theilen; der eine derselben $\varphi-$ ist negativ und rührt von den in ihm vorhandenen Anziehungsresten her, der andere $\varphi+$ ist positiv. Unter verschiedenem Druck kommen dabei folgende Combinationen zu Stande:

1. p sehr klein, $\varphi + = \varphi - = \frac{1}{\infty}$, alle Gase nahe vollkommen.
2. p mäßig, $\varphi + > \varphi -$ Fall des Wasserstoffs.
   $\varphi - > \varphi +$ Fall der übrigen Gase.
3. p sehr groß, $\varphi + > \varphi -$ Fall aller Gase, welche permanent bleiben — NATTERER.

In den Bemerkungen auf S. 215 sind die Elasticitätssphären der Moleküle als Kugeln bezeichnet worden. Damit ist dem allgemeinen Gebrauch, die Moleküle, so lange es angeht, als Kugeln aufzufassen, nachgegeben, um die Discussion nicht durch Nebendinge aufzuhalten. Das dort Gesagte gilt aber auch, wenn man der Elasticitätssphäre irgend welche andere Form zuschreibt und unter δ den mittleren Radius derselben, d. h. den Radius einer Kugel, deren Volum dem der Elasticitätssphären gleich ist, versteht.

Neuerdings haben aus Untersuchungen über die *Zusammendrückbarkeit der Luft* unter Anwendung von Drucken zwischen 0·5 und 650 mm D. MENDELEJEW und KIRPITSCHEW (*Deusche Ges. Ber.* 1874, 486) die folgenden allgemeinen Resultate abgeleitet: 1) Das BOYLE-MARIOTTE'sche Gesetz ist ebensowenig anwendbar für Luft bei geringem Drucke, wie für Luft bei hohem Drucke. 2) Die Luft weicht im Verhältniß der Verminderung des Drucks immer mehr von diesem Gesetze ab, und daher widerlegen diese Beobachtungen die allgemein herrschende Meinung, daß sich die Gase nach Maßgabe der Verminderung des Drucks immer mehr dem vollkommenen Zustande nähern. 3) Die Abweichungen der Luft von dem BOYLE-MARIOTTE'schen Gesetz bei geringem Druck sind nicht in der Art, wie sie REGNAULT für Drucke fand, die 1 atm überschreiten, sondern so wie er sie für den Wasserstoff bestimmte, und zwar verringert sich nach Verhältniß der Abnahme des Drucks das Product PV so bedeutend, daß, wenn man für 650 mm $PV = 1$ annimmt, man für $P = 0{\cdot}5$ mm $PV = 0{\cdot}6$ erhält. 4) Die Abweichung von dem Gesetze übertrifft bedeutend die möglichen Beobachtungsfehler.

Ausdehnung der Gase.

Die Ausdehnung der Gase findet statt einerseits bei gleichbleibender Temperatur durch Abnahme des äußeren Drucks und andererseits bei gleichbleibendem äußerem Druck durch Temperaturerhöhung. Nach den seitherigen Ausführungen über Zusammendrückung wird ein unvollkommenes Gas bei abnehmendem Druck immer mehr dem MARIOTTE'schen Gesetz entsprechend sich ausdehnen, weil durch die Volumzunahme sich die mittlere Entfernung und hiermit die Anziehung der Moleküle verringert. Aber auch Temperaturerhöhung wirkt durch die gesteigerte lebendige Kraft der Moleküle den Anziehungen der letzteren entgegen und bringt in Folge dessen die Gase dem vollkommenen Zustand immer näher, für welchen gemäß dem GAY-LUSSAC'schen Gesetz bei gleichbleibendem

Druck das Volum der absoluten, von — 275° an gezählten, Temperatur proportional ist, d. h. ein Gas sich für einen jeden Grad Temperaturerhöhung um $\frac{1}{275}$ seines Volums bei 0° ausdehnt oder, wie man zu sagen pflegt, der Ausdehnungscoëfficient $\frac{1}{275} = 0{\cdot}003642$ ist. Für den unvollkommenen Gaszustand besitzt der Ausdehnungscoëfficient größere Werthe, indem außer der in dem vollkommenen Zustand statthabenden Ausdehnung auch noch wegen der durch die Temperaturerhöhung erfolgenden Verringerung des Einflusses der vorhandenen Molekularanziehung eine weitere Volumzunahme eintritt. Demgemäß zeigen denn auch die verschiedenen Gase, die ja alle nach den S. 211 bis 217 mitgetheilten Zusammendrückungsversuchen mehr oder weniger von dem vollkommenen Gaszustand entfernt sind, größere Ausdehnungscoëfficienten als die dem vollkommenen Zustand zunächst stehenden permanenten Gase Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff oder als die Luft, welche ein Gemenge der beiden ersten und bezüglich ihrer Ausdehnung am genauesten und umfassendsten untersucht ist. Der Ausdehnungscoëfficient des nämlichen Gases nimmt ferner ab mit abnehmendem Druck und mit steigender Temperatur, d. h. bei wachsender Annäherung an den vollkommenen Gaszustand (vergl. die in nachfolgenden Tabellen enthaltenen Versuchsergebnisse z. B. in Betreff der Luft).

Zur *Bestimmung der Ausdehnungscoëfficienten der Gase* sind in ihren Einzelheiten mannigfache Verfahrungsarten in Anwendung gekommen, die sich jedoch in 2 Gruppen bringen lassen. Entweder hat man die Volumvergrößerung einer und derselben Gasmasse *bei constantem Druck* für einen gewissen Temperaturunterschied unmittelbar gemessen, oder die Ausdehnungen werden nicht geradezu gemessen, sondern aus den beobachteten Aenderungen der Spannkraft einer und derselben Gasmasse *bei constantem Volum* für einen gewissen Temperaturunterschied berechnet. Letzterem Verfahren liegt der innerhalb nicht allzuweiter Grenzen annähernd richtige Satz zu Grunde, daß ein Gas, welches während der Erwärmung verhindert wird, sich auszudehnen, seine Spannkraft in eben demselben Verhältnisse vergrößert, in welchem es bei freier Ausdehnung unter einem sich gleich bleibenden Drucke sein Volum vermehrt haben würde. Der Grad der Genauigkeit dieses die Giltigkeit des Mariotte'schen Gesetzes voraussetzenden Satzes ergiebt sich einerseits aus den schon S. 211 bis S. 213 mitgetheilten Versuchsergebnissen bezüglich der Zusammendrückbarkeit der Gase und andererseits aus einer Vergleichung der bei constantem Volum und bei constantem Druck gefundenen Ausdehnungscoëfficienten selbst.

Ausdehnung des Wasserstoffs.

	Druck und Temperatur.	Ausdehnungscoëfficient.
Magnus (*Pogg.* 1842, 55, 20)	1 atm bei 0°, Vol. constant bis 100°	0·00365659
Regnault (*Ann. Chim. Phys.* 1842, [3] 4, 52)	„ „ „ „ „ „ „	0·0036678
Regnault (*daselbst* 5, 75)	1 atm const. von 0° bis 100°	0·0036613
	2·54 m „ „ „ „ „	0·0036616
Regnault (*J. B.* 1849, 29)	1 atm, von — 87·9° bis 0°, bezogen auf Luft = 0·003665 zwischen denselben Temperaturgrenzen,	0.0036467
Ph. Jolly (*Pogg.* 1874, Jubelbd. 96)	wenig über 1 atm bei 0°, Vol. const. von 0° bis 100°	0·0036562

Ausdehnung der Luft.

	Druck und Temperatur.	Ausdehnungscoëfficient.
RANKINE (nach *Pogg.* 119, 392)	bei bedeutender Verdünnung	0·00364166
REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 1842, [3] 5, 66)	bei 0° 760 mm, von 0° bis 100° bei const. Volum	0·0036650
MAGNUS (*Pogg.* 55, 20)	bei 0° 1 atm, von 0° bis 100° bei constantem Volum	0·00366508
REGNAULT (*J. B.* 1849, 29)	2·4 atm, von — 87.9° bis 0°	0·0036754

	bei 0°	bei 100°	Ausdehnungscoëfficient	Dichte bei 0°.
REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 1842 [3] 5, 66).	109·72 mm	149·31 mm	0·0036482	0·1444
	174·36 mm	237·17 mm	0·0036513	0·2294
	266·06 mm	395·07 mm	0·0036542	0·3501
	374·67 mm	510·35 mm	0·0036587	0·4930
	375·23 mm	510·97 mm	0·0036572	0·4937
	760·00 mm	—	0·0036650	1·0000
	1678·40 mm	2286·09 mm	0·0036760	2·2084
	1692·53 mm	2306·23 mm	0·0036800	2·2270
	2144·18 mm	2924·04 mm	0·0036894	2·8213
	3655·56 mm	4992·09 mm	0·0037091	4·8100

	Druck	Ausdehnungscoëfficient
REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 1842 [3] 5, 75)	0·76 m constant von 0° bis 100°	0·0036706
	2·52 m „ „ „ „ „	0·0036944
	2·62 m „ „ „ „ „	0·0036964
V. REGNAULT (*Mém. d'académie* t. 26, p. 571)	3·84 m „ „ „ „ „	0·0037242
	6·52 m „ „ „ „ „	0·0037668
	10·34 m „ „ „ „ „	0·0037825
	10·48 m „ „ „ „ „	0·0037826
	10·88 m „ „ „ „ „	0·0037984
	11·53 m „ „ „ „ „	0·0038012
	12·56 m „ „ „ „ „	0·0037942
	12·83 m „ „ „ „ „	0·0037974
	14·24 m „ „ „ „ „	0·0038422

PH. JOLLY (*Pogg.* 1874, Jubelbd. 96) wenig über 1 atm bei 0°, Vol. const. von 0° bis 100° 0·0036695

Ausdehnung des Stickstoffs.

REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 1842 [3] 4, 52) 1 atm bei 0°, Vol. const. bis 100° 0·0036682

PH. JOLLY (*Pogg.* 1874, Jubelbd. 96) wenig über 1 atm bei 0°, Vol. const. von 0° bis 100° 0·0036677

Ausdehnung des Sauerstoffs.

PH. JOLLY (*Pogg.* 1874, Jubelbd. 96) wenig über 1 atm bei 0°, Volum constant von 0° bis 100° 0·0036743

Ausdehnung des Kohlenoxyds.

REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 1842 [3] 4, 52) 1 atm bei 0°, Vol. constant bis 100° 0·0036667

REGNAULT (daselbst 5, 75) 1 atm, const. von 0° bis 100° 0·0036688

Ausdehnung der Kohlensäure.

RANKINE (nach *Pogg.* 119, 392) bei bedeutender Verdünnung 0·00364166.

Zur Berechnung folgender im Vergleich mit Luft gefundener Werthe wurde der Ausdehnungscoëfficient der Luft beständig = 0·00367 gesetzt.

E. H. Amagat (*J.B.* 1871, 55).	1 atm ungefähr	bei	0°	0·003724
	„ „	„	50°	0·003704
	„ „	„	100°	0·003695
	„ „	„	150°	0·003690
	„ „	„	200°	0·003687
	„ „	„	250°	0·003682

					Dichte bei 0°.
Regnault (*Ann. Chim. Phys.* 1842 [3] 5, 67)	bei 0° 758·47 mm	bei 100°	1034·54 mm	0·0036856	1·0000
	„ „ 901·09 mm	„ „	1230·37 mm	0·0036943	1·1879
	„ „ 1742·73 mm	„ „	2387·72 mm	0·0037523	2·2976
	„ „ 3589·07 mm	„ „	4759·03 mm	0·0038598	4·7318

Regnault (*Ann. Chim. Phys.* 1842 [3] 5, 75) 2.53 m, const. von gewöhnlicher Temperatur bis 100° 0·0038455
1 atm, „ „ 0° bis 100° 0·0037099
Regnault (*daselbst* 4, 52) 1 atm bei 0°, Volum const. bis 100° 0·0036896
Magnus (*Pogg.* 1842, 55, 21). 1 atm bei 0°, Vol. const. bis 100° 0·00369087

	4·17 m	constant von 0° bis 100°	0·0039956
V. Regnault (*Mém. de l'Acad.* t. 26, p. 575)	4·29 m	„ „ „ „ „	0·0040061
	6·97 m	„ „ „ „ „	0·0042269
	7·93 m	„ „ „ „ „	0·0042519
	8·35 m	„ „ „ „ „	0·0044064
	8·56 m	„ „ „ „ „	0·0044081
	11·87 m	„ „ „ „ „	0·0048577

Ph. Jolly (*Pogg.* 1874, Jubelbd. 96) wenig über 1 atm. bei 0°, Vol. const. von 0° bis 100° 0·0037060

Ausdehnung des Stickoxyduls.

Regnault (*Ann. Chim. Phys.* 1842, [3] 4, 52) 1 atm bei 0°, Vol. const. bis 100° 0·0036763
Regnault (*daselbst* 5, 75). 1 atm, const. von 0° bis 100° 0·0037195
Ph. Jolly (*Pogg.* 1874, Jubelbd. 96) wenig über 1 atm bei 0°, Volum constant von 0° bis 100° 0·0037067

Ausdehnung des Cyans.

Regnault (*Ann. Chim. Phys.* 1842, [3] 4, 52) 1 atm bei 0°, Vol. const. bis 100° 0·0036821
Regnault (*daselbst* 5, 75) 1 atm, const. von 0° bis 100° 0·0038767

Ausdehnung der schwefligen Säure.

Zur Berechnung dieser im Vergleich mit Luft gefundenen Werthe wurde der Ausdehnungscoëfficient der Luft beständig = 0·00367 gesetzt.

E. H. Amagat (*J. B.* 1871, 55)	zwischen 0° und 10°	0·004233
	„ 10° „ 20°	0·004005
	bei 50°	0·003846
	„ 100°	0·003757
	„ 150°	0·003718
	„ 200°	0·003695
	„ 250°	0·003685

Magnus (*Pogg.* 1842, 55, 21) 1 atm. bei 0°, Vol. const. bis 100° 0·00385618
Regnault (*Ann. Chim. Phys.* 1842, [3] 5, 75) 1 atm, const. von 0° bis 100° 0·0039028
Regnault (*daselbst* 4, 52). 1 atm bei 0°, Vol. const. bis 100° 0·0036696

Ausdehnung des Chlorwasserstoffs.

Regnault (*Ann. Chim. Phys.* 1842, [3] 4, 52) 1 atm. bei 0°, Vol. const.
bis 100° 0·0036812.

Nach vorstehenden Versuchswerthen besitzen die *Dämpfe* in geringer Entfernung von ihrem Condensationspunkt Ausdehnungscoëfficienten, welche denjenigen der Luft und überhaupt der permanenten Gase weit überragen. Ferner behält der *Wasserstoff* bei höheren Drucken beinahe denselben Ausdehnungscoëfficienten wie unter dem Druck einer Atmosphäre, während die *Luft* und besonders die *Kohlensäure* eine sehr merkliche Zunahme ihres Coëfficienten erkennen lassen. Unter sonst gleichen Umständen steht also der Wasserstoff dem vollkommenen Gaszustand am nächsten. Der Unterschied in der Ausdehnung der atmosphärischen Luft und der Kohlensäure ist weit beträchtlicher in den Versuchen, in welchen der Druck bei 0° und 100° derselbe ist, als in denen, wo die Ausdehnungen aus den Aenderungen der Spannkraft berechnet wurden.

Indem sich also weder alle Gase zwischen gleichen Temperaturen gleich viel ausdehnen, noch die Ausdehnung eines und desselben Gases unabhängig von dessen anfänglicher Dichte ist, kommen aber die beobachteten Werthe dem bis jetzt als Grenzwerth zu betrachtenden Ausdehnungscoëfficienten $0·00364166 = \frac{1}{274·6}$ oder nahezu $\frac{1}{275}$ der bedeutend verdünnten Luft und der bedeutend verdünnten Kohlensäure einerseits durch Verdünnung andererseits durch Temperaturerhöhung thatsächlich immer näher, in Einklang mit den auf Grundlage der mechanischen Gastheorie angestellten Betrachtungen, welche der Mittheilung der Ausdehnungsversuche vorangeschickt wurden.

Bezüglich der Ausdehnung *feuchter* Gase hat Amagat (*Compt. rend.* 1872, 74, 1299; *J. B.* 1872, 41) folgende Werthe der Coëfficienten beobachtet:

	trocken.	feucht.
Luft:	0·00367	0·00368 bis 0·00369
Schweflige Säure:	0·00390	0·00395 bis 0·00396

Der Einfluß geringer Mengen von Wasserdampf auf die Vergrößerung der Ausdehnung ist demnach nicht so bedeutend, wie man mitunter geglaubt hat.

Ueber die *Ausdehnungsverhältnisse überhitzter Dämpfe* hat H. Herwig (*Pogg.* 1872, 147, 161 bis 195; *J. B.* 1872, 41) Untersuchungen ausgeführt an den Dämpfen von *Schwefelkohlenstoff* und von *Chloroform*, indem er die Druckausdehnung eines constanten Dampfvolums mit derjenigen eines constanten Volums trockner Luft direct verglich. In niederen Drucken erfährt der überhitzte Dampf ganz gleiche Druckausdehnung für constantes Volum wie die trockene Luft; für höhere Drucke ist die Druckausdehnung des in constantem Volum befindlichen Dampfs größer als die der trocknen Luft. Ferner ist die Abnahme des Ausdehnungscoëfficienten durchaus nicht auf die ersten paar Grade Ueberhitzung von der Sättigungsgrenze aus beschränkt, sondern vertheilt sich im Durchschnitt gleichmäßig über das ganze oft weite Temperaturintervall. Für hiervon abweichende Versuchsergebnisse von W.

FAIRBAIRN und TH. TATE (*Ph. Trans.* 1860, 185; 1862, 591), wonach von der Sättigungsgrenze an der in constantem Raum erhitzte Wasserdampf für die ersten paar Grade einen erheblich größeren Ausdehnungscoëfficienten als die Luft zeige, und von da ab demjenigen der Luft gleich sei, findet HERWIG die Erklärung darin, daß bei den Beobachtungstemperaturen für den Wasserdampf nach seinen früheren Versuchen (*J. B.* 1869, 74) stets Adhäsion ins Spiel komme. Auch das ganz abweichende Verhalten des gleichfalls von ihm untersuchten Alkoholdampfs führt HERWIG auf eine ins Spiel kommende Adhäsion zurück, wonach man es mit variablen Dampfmengen und darum mit ganz unberechenbaren Verhältnissen zu thun habe. In allen Fällen, wo eine merkliche Abweichung des rein gesättigten Dampfs vom Gaszustande stattfindet, hat man eine sehr beträchtliche Temperaturerhöhung nöthig, wenn man ihn durch Ueberhitzung bei constantem Volum in den Gaszustand überführen will. Der Raumausdehnungscoëfficient bei constantem Druck ist für Dämpfe allgemein größer als der Druckausdehnungscoëfficient bei constantem Volum.

Die bei den *Dämpfen* stattfindende Beziehung zwischen Druck, Volum und absoluter Temperatur ist für *Alkohol*, *Chloroform*, *Schwefelkohlenstoff*, *Aether*, *Wasser* und *Aethylbromid* untersucht worden von H. HERWIG (*Pogg.* 1869, 137, 19 bis 55 und 592 bis 617; 1870, 141, 83 bis 90; *J. B.* 1869, 71; 1870, 53). Bezeichnet man für rein gesättigten Dampf, der also eben den letzten Tropfen Flüssigkeit in sich aufgenommen hat, Volum und Druck durch v_1 und p_1, während V und P die entsprechenden Größen bedeuten für einen Zustand des Dampfs, wo er für die bestimmte Temperatur bereits dem MARIOTTE'schen Gesetze folgt, so besteht die Beziehung $\frac{PV}{p_1 v_1} = 0{\cdot}0595 \sqrt{a + t}$ wenigstens für die beobachteten Temperaturen. Für den Verlauf der Producte pv, die zwischen $p_1 v_1$ und PV liegen, konnte keine bestimmte gesetzmäßige Form gefunden werden. Die dem Mittelwerth der constant gewordenen $p\,v$ für jede Temperatur entsprechenden Dichten sind ebenfalls constant, was ein gleichzeitiges Eintreten des GAY-LUSSAC'schen Gesetzes mit dem MARIOTTE'schen bedeutet. Eine weitere Vergleichung der Zahlenwerthe von $p\,v$, welche die Größe der Abweichung des Dampfs von dem MARIOTTE'schen Gesetz für verschiedene Temperaturen in ihrem Verlaufe sehen lassen, giebt zu erkennen, daß die Abweichung in der jedesmaligen Nähe der Condensation mit steigender Temperatur größer wird. Daß ein solches Verhalten für den Wasserdampf wenigstens stattfinden müsse, war schon ausgesprochen worden von CLAUSIUS (*Abhdlgn. über die mechan. Wärmetheorie*, 1, 71). Nach der Uebereinstimmung der Constanten 0·0595 für 6 durchaus verschiedene Dämpfe scheint die Größe der Abweichung des rein gesättigten Dampfs vom MARIOTTE'schen Gesetz bei derselben Temperatur für alle Dämpfe gleich zu sein. Zugleich folgt, daß die Dichte des nämlichen rein gesättigten Dampfs proportional ist der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur.

G. RECKNAGEL (*Pogg.* 1872, 145, 478) macht auf die auch aus den Beobachtungen von ANDREWS (*Phil. Trans.* 1869; *Pogg. Ergbd.* 5, 64; *J. B.* 1870, 25) sich ergebende außerordentlich starke Ausdehnung der *Kohlensäure* beim Ueberhitzen des gesättigten Dampfs unter constantem Druck aufmerksam. Setzt man 10000 für das Volum, welches eine bestimmte Menge Kohlensäure bei 0° und 1 atm Spannkraft

besitzt, so ist das Volum des bei 13° gesättigten Dampfs 106 und dessen Spannkraft 4·77 atm. Erwärmt man nun diese Gewichtsmenge auf 20°, 35°, 48°, so wird das Volum beziehungsweise 150, 180, 190 (vergl. *bei Dichte*).

Aus der Gesammtheit der mitgetheilten Beobachtungen über Ausdehnung und über Zusammendrückung der Gase unter verschiedenen Umständen, bei verschiedenen Dichtigkeits- und Temperaturverhältnissen, ergibt sich schon im Allgemeinen, daß ein Gas sich immer mehr dem GAY-LUSSAC'schen Gesetz nähert, wenn auch das MARIOTTE'sche immer mehr in Kraft tritt, und umgekehrt, daß also die Giltigkeit des MARIOTTE'schen und diejenige des GAY-LUSSAC'schen Gesetzes Hand in Hand gehen. Es tritt dieß noch im Besonderen deutlich hervor an der in erwähnter Hinsicht näher untersuchten Ausdehnung und Zusammendrückbarkeit (vergl. S. 213) sowohl der schwefligen Säure als auch der Kohlensäure.

Für *schweflige Säure* und für *Kohlensäure* ist die Ausdehnung bei Temperaturen zwischen 0° und 250° im Vergleich mit Luft von AMAGAT (*J. B.* 1871, 55) neuerdings untersucht worden. Folgende Tabelle gibt die aus den Versuchsergebnissen berechneten Resultate, wobei der Ausdehnungscoëfficient der Luft beständig = 0·00367 gesetzt ist.

Temperatur.	Schweflige Säure.	Kohlensäure.
bei 0°	—	0·003724
zwischen 0° u. 10°	0·004233	—
„ 10° „ 20°	0·004005	—
bei 50°	0·003846	0·003704
„ 100°	0·003757	0·003695
„ 150°	0·003718	0·003690
„ 200°	0·003695	0·003687
„ 250°	0·003685	0·003682

Nach einer Vergleichung der erwähnten Versuchsergebnisse nimmt mit steigender Temperatur die Abweichung vom MARIOTTE'schen Gesetz regelmäßig ab wie der Ausdehnungscoëfficient, welch letzterer seinen Grenzwerth nahezu in demselben Moment erreicht, in welchem das Gas dem MARIOTTE'schen Gesetz zu folgen beginnt.

Der unvollkommene Gaszustand ist also gekennzeichnet durch erhebliche Abweichungen von den Gesetzen von MARIOTTE und von GAY-LUSSAC, nach welchen für den vollkommenen Gaszustand die Bezeichnung besteht:

$$\frac{P\,V_1}{P_1\,V} = \frac{T}{T_1}, \qquad (25)$$

worin P und P_1 die Drucke, V und V_1 die Volume, T und T_1 die absoluten Temperaturen bezeichnen.

Gasverdichtung.

In einer Abhandlung über die *Continuität der gasigen und flüssigen Zustände der Materie* hat A. ANDREWS (*Pogg.* Ergänzungsbd. V, 64; *J. B.* 1870, 25) Untersuchungen niedergelegt über *Gasverdichtung*. Im Jahr 1822 beobachtete CAGNIARD DE LA TOUR (*Ann. Chim. Phys.* [4] 21, 127, 178, auch 22, 140), daß gewisse Flüssig-

keiten, wie Aether, Alkohol und Wasser, bei Erhitzung in hermetisch verschlossenen Röhren scheinbar in Dampf vom Zwei- bis Vierfachen ihres ursprünglichen Volums verwandelt wurden. Im folgenden Jahr gelang es FARADAY (*Phil. Trans.* 1823, 160 bis 189), durch bloßen Druck das Chlor und verschiedene andere bis dahin nur in Gasform bekannte Körper flüssig zu machen. Ein paar Jahre später stellte THILORIER (*Ann. Chim. Phys.* [2] 60, 427, 432) starre Kohlensäure dar und beobachtete, daß der Wärmeausdehnungscoëfficient für die flüssige größer ist als derjenige irgend eines gasförmigen Körpers. Eine zweite Abhandlung von FARADAY (*Phil. Trans.* 1845, 155) erweiterte 1845 unsere Kenntniß von der Wirkung der Kälte und des Drucks auf die Gase bedeutend. REGNAULT untersuchte sorgfältig die absolute Volumveränderung einiger Gase durch einen Druck von 20 atm, und POUILLET machte etliche Versuche über denselben Gegenstand. NATTERER (vergl. S. 213) dehnte seine Versuche bis zu dem ungeheuren Druck von 2790 atm aus. ANDREWS (*J. B.* 1861, 40) unterwarf Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd und Stickstoffoxyd beträchtlichen Drucken und der Kälte von Kohlensäure und einem Aetherbade, ohne Anzeichen der Verflüssigung zu erhalten trotz der Zurückführung des Volums auf $\frac{1}{500}$ des gewöhnlichen. Weitere von ANDREWS (MILLER's *Chem. Phys.* 1863 gibt einen kurzen Abriß, wovon ANDREWS in seine jetzige Abhandlung einen Auszug eingeflochten hat) unter gewissen bestimmten Umständen von Druck und Temperatur mit Kohlensäure erhaltene neue Resultate gaben die Grundlage zu dessen gegenwärtiger Untersuchung. Das zu comprimirende Gas wird in eine Glasröhre eingebracht, deren Durchmesser an der weitesten Strecke 2·5 mm beträgt, durch Quecksilber abgesperrt und kann in einem Druckapparat durch Hineinschrauben einer Stahlschraube in Wasser einem Druck von 400 atm und mehr ausgesetzt werden. Die Zahlenwerthe der an *Kohlensäure* bei verschiedenen Temperaturen und Drucken gemachten Beobachtungen stellt ANDREWS in Tabellen zusammen. Die Kohlensäure zieht sich unter einem Druck von 47·8 atm und bei 13·22° auf $\frac{1}{77 \cdot 09}$ ihres Volums unter 1 atm zusammen. Bei 13·1° begann die Verflüssigung beim Druck von 48·89 atm. Die kleine unvermeidliche Luftmenge von etwa $\frac{1}{500}$ störte die Verflüssigung in bemerklichem Grad, wenn nahe die Gesammtheit der Kohlensäure verflüssigt ward und ihr Volum in Beziehung auf dasjenige der uncondensirten Kohlensäure beträchtlich war. Die Curve, welche die Resultate bei 21·5° darstellt, stimmt in allgemeiner Form mit derjenigen für 13·1°. Bei 13·1° unter einem Druck von etwa 49 atm ist das Volum der Kohlensäure wenig größer als $\frac{3}{5}$ desjenigen eines permanenten Gases unter denselben Umständen. Nach der Verflüssigung giebt die Kohlensäure viel mehr dem Druck nach als gewöhnliche Flüssigkeiten, und die Compressibilität scheint abzunehmen mit steigendem Druck. Die zuerst von THILORIER beobachtete starke Wärmeausdehnung der Kohlensäure wird durch diese Untersuchung vollkommen bestätigt. Eine weitere Reihe von Versuchen wurde bei 31·1° gemacht, d. h. bei 0·2° über dem Punkt, bei welchem die Kohlensäure durch bloße Compression im Stande ist, sichtbar die flüssige Form anzunehmen. Letztere Temperatur nennt ANDREWS den *kritischen Temperaturpunkt* bei der Kohlensäure und bestimmte denselben durch sorgfältige Versuche zu 30·92°. Obwohl bei wenigen Graden oberhalb dieser Temperatur ein rasches Sinken durch gesteigerten Druck stattfindet, wenn man das Gas auf das Volum reducirt, bei welchem eine Verflüssigung desselben zu erwarten stand, so zerfiel die Kohlensäure doch nicht in zwei verschiedene Agregatzustände, wenigstens gab die Wirkung des Lichts keine Anzeige von solcher Zerfällung. Als man Druck und Temperatur veränderte, letztere jedoch immer über 30·92° hielt, erzeugten die großen Dichtigkeitsveränderungen, welche bei diesem Punkt eintreten, flatternde Bewegungen, die in erhöhtem Maße den Erscheinungen ähnelten, welche sich beim Vermischen von ungleich dichten Flüssigkeiten oder beim Aufsteigen erhitzter Luftsäulen durch kältere zeigen. Es ist leicht, den Druck so zu regeln, daß die eine Hälfte der Röhre mit uncondensirtem Gas und die andere mit condensirter Flüssigkeit gefüllt ist. Unterhalb der kritischen Temperatur erkennt man diesen Zustand leicht aus der sichtbaren Grenzfläche zwischen Flüssig-

keit und Gas und aus der Verschiebung, welche das Bild einer hinter der Röhre befindlichen senkrechten Linie in derselben Fläche erfährt. Allein über 30·92° sind solche Erscheinungen nicht mehr sichtbar und die sorgfältigste Untersuchung vermag nicht mehr an der in der Röhre befindlichen Kohlensäure irgend eine andere Heterogenität zu entdecken. Die graphische Darstellung der Versuche bei 31·1° zeigt einige bemerkenswerthe Abweichungen von den Curven für niedere Temperaturen. Das Volum der Kohlensäure nimmt mit leidlicher Regelmäßigkeit ab, doch schneller als nach dem Mariotte'schen Gesetz, bis der Druck ungefähr 73 atm erreicht hat. Dann nimmt das Volum sehr rasch ab, kommt fast auf die Hälfte beim Steigen des Drucks von 73 auf 75 atm oder nur um $\frac{1}{37}$ des ganzen Betrags. Die Abnahme ist jedoch nicht plötzlich, wie bei der Bildung der Flüssigkeit bei niederen Temperaturen, sondern es ist eine stetige Zunahme des Drucks erforderlich, um sie durchzuführen. Während dieser Abnahme ist, wie schon bemerkt, bei keiner Stufe des Vorgangs eine Anzeige vom Dasein zweier Aggregatzustände in der Röhre vorhanden. Jenseits 77 atm giebt die Kohlensäure bei 31·1° viel weniger dem Drucke nach als vorher, indem ihr Volum nahezu auf dasjenige gebracht ist, welches sie bei der Beobachtungstemperatur in flüssigem Zustande einnehmen würde. Die Curve für 32·5° ähnelt genau der für 31·1°. Das Abfallen derselben ist jedoch weniger jäh als bei letzterer Temperatur. In den Versuchen bei 35·5° erstreckt sich der Druck von 57 bis über 107 atm. Der Rückgang des Volums ist sehr viel geringer und hat seine Plötzlichkeit fast verloren. Am beträchtlichsten ist er zwischen 76 und 87 atm, wo ein Anwuchs von $\frac{1}{7}$ im Druck eine Verringerung des Volums auf die Hälfte bewirkt. Bei 107 atm entspricht das Volum der Kohlensäure fast dem, welches sie einnehmen müßte, wenn sie direct aus der flüssigen Säure herstammte, gemäß dem Gesetz der Wärmeausdehnung dieser letzteren. Bei 48·1° ist das in den Curven für niedere Temperaturen sichtbare Absteigen fast, wenn nicht ganz verschwunden, und die Curve nähert sich derjenigen, welche die Volumsänderung eines permanenten Gases darstellen würde. Zugleich ist die Contraction viel größer als sie gewesen sein würde, wenn das Mariotte'sche Gesetz für diese Temperatur giltig wäre. Bei dem Druck von 109 atm nähert sich die Kohlensäure rasch dem Volum, welches sie eingenommen hätte, wenn sie von der Ausdehnung der Flüssigkeit herstammte. Andrews hat ohne genaue Messungen zu machen, die Kohlensäure oft viel höheren Drucken als den seither erwähnten ausgesetzt und sie dabei ohne Unterbrechung aus dem, was Jedermann als gasigen Zustand ansieht, in das, was eben so allgemein als flüssiger Zustand betrachtet wird, übergeführt. Setzt man z. B. ein gegebenes Volum Kohlensäure bei 50° oder einer höheren Temperatur einem bis 150 atm steigenden Druck aus, so wird ihr Volum stetig abnehmen, so wie der Druck zunimmt, und bei keiner Stufe desselben erfolgt ohne Anwendung eines äußeren Drucks eine plötzliche Volumsverringerung. Läßt man nach Anwendung des vollen Drucks die Temperatur der Kohlensäure bis auf die gewöhnliche Lufttemperatur herabsinken, so tritt während dieses ganzen Vorgangs keine Unterbrechung der Continuität ein. Er beginnt mit einem Gase und endigt durch eine Reihe allmäliger Veränderungen hindurch, die niemals eine plötzliche Volumsveränderung oder jähe Wärmeentwicklung zeigt, mit einer Flüssigkeit. Die sorgfältigste Beobachtung vermag nirgendwo eine Anzeige zu entdecken, daß die Kohlensäure ihren Aggregatzustand geändert habe oder zu irgend einer Periode des Vorgangs zum Theil in dem einen physischen Zustand, zum Theil in dem andern gewesen sei. Daß das Gas sich wirklich in eine Flüssigkeit verwandelte, würde Niemand vermuthet haben, wäre dieß nicht dadurch verrathen, daß es bei Aufhebung des Drucks ins Sieden geräth.

Die beschriebenen Eigenschaften der *Kohlensäure* finden sich nach Andrews allgemein bei allen Körpern, welche als Gase und als Flüssigkeiten erhalten werden können. *Stickstoffoxyd*, *Ammoniak*, *Schwefeläther* und *Schwefelkohlenstoff* zeigen alle bei bestimmten Drucken und Temperaturen kritische Punkte und rasche Volumveränderungen mit flatternden Bewegungen, wenn Temperatur oder Druck in der Nähe dieser Punkte verändert wird. Bei einigen dieser Körper liegen die kritischen Punkte über 100°.

Nach den mitgetheilten Versuchen sind für ANDREWS der gewöhnliche Gas- und gewöhnliche Flüssigkeitszustand nur weit von einander getrennte Formen eines und desselben Aggregatzustandes und können durch eine Reihe so allmäliger Abstufungen in einander übergeführt werden, daß nirgends eine Unterbrechung oder Continuitätsstörung in diesem Uebergang merkbar ist. Wolle man überhaupt noch die Unterscheidung von Gas und Dampf, welche bisher auf ganz willkürliche Principien gegründet worden sei, aufrecht erhalten, so liefere der kritische Punkt ein Kennzeichen. Ein Dampf sei ein Gas bei jeglicher Temperatur unter seinem kritischen Punkt, weil nur bei einer solchen Gas und Flüssigkeit mit einander in Berührung stehen. Dieser Definition zufolge kann ein Dampf allein durch Druck in eine Flüssigkeit verwandelt werden, während ein Gas nicht durch Druck so verändert werden kann, daß eine Flüssigkeit getrennt vom Gase durch eine sichtbare Oberfläche unterschieden werden kann. Hiernach würde die Kohlensäure unter 31° ein Dampf, über 31° ein Gas sein; Aether unter 200° ein Dampf, darüber ein Gas sein.

Zu den vorstehend besprochenen Untersuchungen über die Compressibilität der Kohlensäure macht D. MENDELEJEFF (*Pogg.* 141, 618; *J. B.* 1870, 31) Bemerkungen, um der aus manchen Stellen der Abhandlung von ANDREWS leicht ableitbaren Vorstellung entgegen zu treten, als ob der Uebergang eines Gases in eine Flüssigkeit bei bestimmten Temperaturen weniger deutlich und scharf wäre als unter gewöhnlichen Bedingungen. Indem MENDELEJEFF an seine Abhandlung über die Cohäsion einiger Flüssigkeiten (*J. B.* 1860, 6) und an seine Untersuchung über die Ausdehnung der Flüssigkeiten beim Erwärmen über ihren Siedepunkt (*J. B.* 1861, 19) erinnert, ist er der Ansicht, daß die Temperatur, welche ANDREWS den kritischen Punkt nenne, übereinstimme mit der *absoluten Siedetemperatur*, als welche er den Punkt betrachtet habe, bei dem 1) die Cohäsion der Flüssigkeit gleich 0 ist, 2) die latente Verdampfungswärme auch = 0 ist, 3) die Flüssigkeit sich in Dampf verwandelt unabhängig von Druck und Volum, und der für den *Aether* gegen 190°, das *Chlorsilicium* gegen 230°, das *Chloräthyl* gegen 170°, den *Alkohol* gegen 250°, das *Wasser* gegen 580° liege. Man könne den flüssigen Zustand im Gegensatz zum gasförmigen dadurch charakterisiren, daß in demselben Cohäsion zwischen den Flüssigkeitstheilchen stattfindet, und zwei Grenzen der Comprimirbarkeit von Gasen annehmen; bei niedrigen Temperaturen comprimiren sie sich zu einer Flüssigkeit, bei hohen Temperaturen dagegen zu einem Grenzvolum.

Dichte von Gasen und Dämpfen.

Die für Ermittlung des Molekulargewichts (vergl. S. 29) so wichtige *Dichte der Körper in Gasform* wird gefunden durch Vergleichung des Gewichts eines bestimmten Volums des betreffenden Gases oder Dampfs mit dem Gewicht eines gleichen Volums Luft unter denselben Umständen bei demselben Druck und derselben Temperatur.

Die Dichten der unter gewöhnlichen Verhältnissen gasförmigen Körper oder derjenigen Dämpfe, deren Temperatur bei dem herrschenden Druck sich nicht allzusehr dem Condensationspunkt nähert, zeigen die S. 31 entwickelte Beziehung; sie sind innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler proportional den Molekulargewichten. Es erscheint demnach unnöthig, die auf S. 32 bis 34 aufgeführten empirischen Gasdichten noch um weitere zu vermehren. Das theoretische specifische Gewicht $s_{th} = \frac{M}{28{\cdot}943}$ (vrgl. S.34) wird im Allgemeinen der Wahrheit näher kommen, als das nach irgend

welcher Methode durch den Versuch bestimmte, welch letzteres zur Ermittlung des Molekulargewichts dient im Verein mit der Kenntniß der chemischen Zusammensetzung und der genauen Kenntniß der Atomgewichte der elementaren Bestandtheile. Da wo ein wesentlicher Unterschied besteht zwischen dem beobachteten und dem theoret. spec. Gewicht liegt entweder die Beobachtungstemperatur bei dem Druck, unter welchem der Versuch ausgeführt wurde, zu nahe dem Condensationspunkt, oder es hat sich bei der herrschenden Temperatur das Gas zum Theil oder ganz zersetzt. Beide Fälle sind zunächst näher zu erörtern und finden ihre vollständige Erklärung durch die herrschend gewordenen Vorstellungen über das Wesen der Temperatur eines gasförmigen Körpers.

Für alle vollkommenen Gase sind also die Dichten den Molekulargewichten genau proportional. Macht sich aber für ein Gas in der mittleren Entfernung der Moleküle die Anziehung der letzteren noch geltend oder ist in Folge der Abweichungen der Molekültemperaturen von der Mitteltemperatur die lebendige Kraft wenn auch nur eines Theils der Moleküle nicht groß genug, um die Bildung von Molekülgemischen auszuschließen, so wird das Gas einen geringeren Raum einnehmen, als wenn sich nur Einzelmoleküle ohne gegenseitige Anziehung bewegen würden. Die Dichte wird in Folge dessen die theoretische des vollkommenen Gaszustands überragen. Durch Vergrößerung der mittleren Entfernung der Moleküle wird deren Anziehung verringert. Durch Erhöhung der lebendigen Kraft wird der Bildung von Molekülgruppen entgegen gearbeitet. Es bieten daher einerseits Verminderung des Drucks und andererseits Erhöhung der Temperatur die beiden Mittel, durch welche sich unvollkommene Gase dem vollkommenen Gaszustand beliebig nähern lassen, unter allmäliger Abnahme der auf Luft unter gleichen Umständen bezogenen Dichte bis zur theoretisch erwarteten.

Vorstehenden Ausführungen entsprechend hat man bei Dämpfen von Flüssigkeiten in der Nähe des Siedepunkts der letzteren eine allzugroße, mit steigender Temperatur abnehmende Dampfdichte beobachtet.

In dieser Hinsicht erhielt Aug. Cahours (*Compt. rend.* 1845, 20, 52; im Auszug *Pogg.* 65, 422; *Ann. Pharm.* 56, 176) folgende Ergebnisse:

Essigsäure.
Theoret. Gasdichte 2·08.
Siedepunkt 119°.

Temperatur.	Dampfdichte.
125°	3·20
130°	3·12
140°	2·90
150°	2·75
160°	2·48
171°	2·42
190°	2·30
200°	2·22
219°	2·17
230°	2·09
250°	2·08
300°	2·08

Buttersäure.
Theoret. Gasdichte 3·04.
Siedepunkt 157°.

Temperatur.	Dampfdichte.
177°	3·68
208°	3·44
228°	3·22
249°	3·10
261°	3·07
290°	3·07
310°	3·07
330°	3·07

Anisöl.
Theoret. Gasdichte 5.18.
Siedepunkt 232°.

Temperatur.	Dampfdichte.
245°	5·98
260°	5·73
270°	5·64
325°	5·22
338°	5·19

Entsprechende Beobachtungen hat BINEAU (*Ann. Pharm.* 1846, 60, 160) bezüglich der Dampfdichte der Ameisensäure gemacht.

Ameisensäure.

Theoret. Gasdichte 1·59; Siedepunkt 101°.

Temperatur.	Druck.	Dichte.	Temperatur.	Druck.	Dichte.
99·5°	690 mm	2·52	111·5°	690 mm	2·25
99·5°	662 „	2·44	111·5°	690 „	2·22
99·5°	557 „	2·34	115·5°	649 „	2·20
101·0°	693 „	2·44	115·5°	640 „	2·16
101·0°	650 „	2·41	114·5°	670 „	2·06
105·0°	691 „	2·35	124·5°	640 „	2·04
105·0°	630 „	2·32	184·0°	750 „	1·68
108·0°	687 „	2·31	216·0°	690 „	1·61

Ferner gibt CAHOURS (*Compt. rend.* 56, 900; *Ann. Pharm.* 1863, 128, 70) auch folgende Dampfdichten:

Essigsäureanhydrid.

Theoretische Gasdichte 3·53; Siedepunkt 137·5°.

Temperatur.	Dampfdichte.
152°	3·67
172°	3·58
185°	3·56
228°	3·53
242°	3·49
255°	3·49

Monochloressigsäure.

Theoretische Gasdichte 3·28; Siedepunkt 188°.

Temperatur.	Dampfdichte.
203°	3·810
208°	3·762
222°	3·559
240°	3·445
261°	3·366
270°	3·283

Für die Dampfdichten von Wasser und von Aether sind folgende Werthe beobachtet worden von AUG. HORSTMANN (*Ann. Pharm.* Suppl. 6, 63 und 64):

Wasser.

Theoretische Gasdichte 0·622; Siedepunkt 100°.

Temperatur.	Druck.	Dichte.
108·8°	752·7 mm	0·653
129·1°	740·3 „	0·633
175·4°	764·1 „	0·625
200·2°	755.9 „	0·626

Aether.

Theoretische Gasdichte 2·557; Siedepunkt 35°.

Temperatur.	Druck.	Dichte.
39·7°	762·9 mm	2·649
46·1°	764·5 „	2·662
52·2°	740·5 „	2·639
53·7°	745·0 „	2·651
66·1°	754·3 „	2·649
81·1°	762·6 „	2·610
93·1°	762·4 „	2·603
102·8°	756·2 „	2·597
115·3°	755·8 „	2·578
130·6°	756·7 „	2·583
132·6°	742·5 „	2·566
204·5°	757·1 „	2·565

Nach Untersuchungen von BINEAU (*Compt. rend.* 49, 799; im Ausz. *Ann. Pharm.* 114, 384; *J. B.* 1859, 27) unter Zuziehung der von DUMAS und von MITSCHERLICH (*Ann. Pharm.* 1834, 12, 160) erhaltenen Resultate entsprechen

den folgenden Temperaturen die untergeschriebenen Dampfdichten des *Schwefels*.

Temperatur:	450 bis 500°	600°	700°	800 bis 1000°
Dampfdichte:	6·9 bis 6·6	5	2·8	2·2

Das letzte Resultat stimmt auch mit der von H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE und L. TROOST (*Compt. rend.* 49, 239; *Ann. Pharm.* 113, 42; *J. B.* 1859, 25) bei 860° und bei 1040° zu 2·2 gefundenen Schwefeldampfdichte überein, welche mit der theoretischen für S^2 zusammenfällt.

Ein entsprechendes Verhalten zeigt nach Bestimmungen von H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE und L. TROOST (*J. B.* 1863, 17; *Chem. Centr.* 1863, 535) der *Selendampf*, dessen theoretische Dichte = 5·54 für Se^2 ist:

Temperatur:	860°	1040°	1240°
Dampfdichte:	7·67	6·37	5·68

Dagegen zeigen sich die Dampfdichten von *Phosphor* und *Arsen*, auf deren Grundlage die Moleküle dieser Elemente durch P^4 und As^4 ausgedrückt wurden (vergl. S. 32 u. 33), auch bei bedeutend höheren Temperaturen wesentlich *unverändert:*

	Temperatur.	Dampfdichte beobachtet.	Dampfdichte berechnet.	
Phosphor P_4	500°	4·35	4.29	DUMAS; H. DEVILLE und L. TROOST (*J. B.* 1863, 17).
„ „	1040°	4·50		
Arsen As_4	564°	10·60	10.38	MITSCHERLICH; H. DEVILLE und L. TROOST; (*J. B.* 1863, 17).
„ „	10.40°	10·20		

Auch unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen in Gasform bestehende Körper übersteigen um kleinere Beträge die theoretische Dichte, die erst bei noch höherer Temperatur eintritt. Es muß dieß für alle Gase der Fall sein, insoweit sie von dem Gesetze von MARIOTTE-GAY-LUSSAC noch merklich abweichen (vergl. S. 225). Insbesondere ist aber ein derartiges Verhalten durch genaue und zahlreiche Dichtebestimmungen bei verschiedenen Temperaturen für das Chlor nachgewiesen worden von E. LUDWIG (*deutsche Ges. Ber.* 1868, 232):

Chlor.

Theoretische Dichte 2·45012.

Temperatur.	Dichte.	
20°	2·4807	(Mittel aus 17 Versuchen)
50°	2·4783	„ „ 12 „
100°	2·4685	„ „ 5 „
150°	2·4609	„ „ 5 „
200°	2·4502	„ „ 6 „

Dem durch Temperaturerhöhung rasch abnehmenden Ueberschuß der Dichte von Dämpfen in der Nähe des Condensationspunkts entspricht auch die *außerordentlich große Ausdehnung* beim Ueberhitzen *gesättigter Dämpfe* unter constantem Druck (vergl. S. 224).

Die *Beimischung eines vollkommenen Gases* beeinflußt die abnorme Dichte in gleichem Sinne wie Druckverminderung oder Temperaturerhöh-

ung. Dieselbe wird dadurch der theoretischen Dichte genähert. So beobachteten L. PLAYFAIR und J. A. WANKLYN (*Ann. Pharm.* 1862, 122, 247) gegenüber den S. 229 aufgeführten Dichten des reinen Essigsäuredampfs folgende Werthe für die

Dichte des mit ungefähr dem 4/5*fachen Volum Wasserstoff* vermischten *Essigsäuredampfs.*

Temperatur:	119°	130·5°	166·5°	182°	194°	212·5°
Dampfdichte:	2·62	2.43	2·35	2·11	2·06	2·06

Daß bei allzugroßer Dampfdichte in der Nähe des Condensationspunkts wirklich auch die Bildung von Molekülgruppen mit ins Spiel kommt, geht aus einer größeren Zahl neuerer Dichtebestimmungen des Essigsäuredampfs hervor, welche von ALEX. NAUMANN (*Ann. Pharm.* 1870, 155, 325 u. insbesondere bezüglich des hier wiederzugebenden Beweises 333 bis 335) vermittels des HOFMANN'schen Dampfdichtebestimmungsapparats unter verschiedenen Temperatur- und Druckverhältnissen ausgeführt wurden. Unter denselben ließen sich folgende finden für paarweise gleiche oder nahezu gleiche Essigsäuremengen in der Volumeinheit unter den jeweiligen Versuchsumständen, also auch bei verschiedenen Temperaturen:

Dampfdichten der Essigsäure für je gleiche Essigsäuremengen in der Volumeinheit.

Essigsäuremenge in 1 cbcm.	Temperatur.	Druck.	Auf Luft unter gleichen Umständen bezogene Dichte.
1·44 mg	100°	342·3 mm	3·37
1·47	150	498·5	2·68
1·37	120	377·5	3·06
1·35	185	565	2·86
0·848	130	274	2·68
0·845	185	382	2·25
0·657	78	149	3·34
0·653	140	232	2·50
0·630	100	168	3·01
0·630	160	253	2·31
0·596	78	137	3·26
0·594	130	201	2·56

Diese Zusammenstellungen lehren, daß die, auf Luft von demjenigen des Essigsäuredampfs gleichem Druck und derjenigen des Essigsäuredampfs gleicher Temperatur bezogene, Dichte des Essigsäuredampfs bei gleicher Menge des letzteren in der Volumeinheit für verschiedene Temperaturen verschieden ist, und zwar mit steigender Temperatur abnimmt.

Wäre der Essigsäuredampf bei den verschiedenen Temperaturen aus untereinander gleichartigen Molekülen zusammengesetzt, so würde bei

gleicher Essigsäuremenge in der Volumeinheit der mittlere Abstand der in gleicher Zahl vorhandenen Moleküle der nämliche sein, und mithin auch der Einfluß der gegenseitigen Anziehung der Moleküle, unter der allgemein zugelassenen Voraussetzung, daß die gegenseitige Anziehung von Molekülen, wie von Massen überhaupt, nicht durch die Geschwindigkeit derselben mitbedingt wird. Die Verschiedenheit des Drucks könnte nur bedingt sein durch die Verschiedenheit der Temperaturen, d. h. die Drucke müßten den von -275^0 an gezählten Temperaturen, den sogenannten absoluten Temperaturen, proportional sein:

$$\frac{p^1}{p^2} = \frac{275 + t^1}{275 + t^2} \text{ oder } \frac{275 + t^1}{p^1} = \frac{275 + t^2}{p^2} \qquad (26)$$

Daraus würde ferner die Gleichheit der auf Luft von gleichem Druck und gleicher Temperatur bezogenen Dichten folgen. Denn diese berechnen sich nach der Formel:

$$d^1 = \frac{g^1\,(275 + t^1)\,760}{v^1 \,.\, 275 \,.\, p^1 \,.\, 0{\cdot}001293} \text{ und } d^2 = \frac{g^2\,(275 + t^2)\,760}{v^2 \,.\, 275 \,.\, p^2 \,.\, 0{\cdot}001293}, \qquad (27)$$

wo d die Dichte, g das Gewicht und v das Volum der angewandten Substanz, t die Temperatur, p den Druck bezeichnet. Nach Voraussetzung sind aber die Essigsäuremengen in der Volumeinheit gleich, das heißt:

$$\frac{g^1}{v^1} = \frac{g^2}{v^2} \qquad (28)$$

Macht man von den Gleichungen 26 und 28 für die Ausdrücke für d^1 und d^2 in (27) Gebrauch, so ergibt sich:

$$d^1 = d^2.$$

Es müßten also bei gleichen Essigsäuremengen in der Volumeinheit die auf Luft von gleichem Druck und gleicher Temperatur bezogenen Dichten für verschiedene Temperaturen gleich groß sein, wenn der Essigsäuredampf bei den verschiedenen Temperaturen aus untereinander gleichartigen Molekülen bestünde. Da nun aber nach den in nächstvorstehender Tabelle zusammengestellten Beobachtungswerthen bei gleichen Essigsäuremengen in der Volumeinheit die auf Luft von gleichem Druck und gleicher Temperatur bezogenen Dichten thatsächlich verschieden sind, so kann der Essigsäuredampf bei den verschiedenen Beobachtungstemperaturen nicht aus untereinander gleichartigen Molekülen zusammengesetzt sein. Da ferner diese Dichten bei abnehmender Temperatur zunehmen, so folgt weiter, daß bei niedrigeren Beobachtungstemperaturen die Zahl der Moleküle, welche gleiche Essigsäuremengen bilden, eine geringere ist. Drückt man das Molekül der Essigsäure, soweit deren Dichte eine normale ist, durch die Formel $C^2H^4O^2$ aus, so bilden sich demnach bei niedrigen Temperaturen Gruppen solcher Moleküle, und mit abnehmender Temperatur nimmt die Zahl solcher Gruppen und wohl auch mitunter die Zahl der eine Gruppe zusammensetzenden Moleküle zu, wodurch ein Wachsen der Dichte bedingt wird.

Nach den in vorstehenden Tabellen S. 229 bis 232 enthaltenen Erfahrungen werden die Dampfdichtebestimmungen, welche gewöhnlich die Ermittlung des Molekulargewichts bezwecken, mindestens 40 bis 100° über dem Condensationspunkt ausgeführt, sei es nun, daß man die Beobachtungstemperatur entsprechend höher wählt, wie bei dem Verfahren nach Dumas (*Ann. Chim. Phys.* 33, 332; *Pogg.* 9, 293, 416; Dumas, *Traité de chimie*, Paris, t. 5, 45, vergl. auch Poggendorff, *Pogg.* 41, 449; 46, 336; Marbach u. Cornelius, *Phys. Lex.*, Bd. 2, 163), oder nach Gay-Lussac (vergl. Biot, *Traité de Phys.* t. 1, 291; Marbach u. Cornelius, *Phys. Lex.*, Bd. 2, 157), oder daß man den Condensationspunkt entsprechend erniedrigt durch Verminderung des Drucks, wie bei dem Verfahren nach A. W. Hofmann (*Deutsche Ges. Ber.* 1868, 198), oder daß man beide Mittel zugleich anwendet.

Gasdichte bei Zersetzung durch Wärme.

Die seither besprochenen Abweichungen der beobachteten Dichten von den theoretischen zeigten sich stets in dem Sinne, daß die letzteren kleiner waren, als die ersteren. Nach den herrschenden Anschauungen über das Wesen des Gaszustands (vergl. S. 14 bis 34 u. S. 209 bis 234) ist auch durchaus kein Grund ersichtlich, wonach die Gasdichte eines bestimmten Körpers von dem Molekulargewicht M jemals kleiner sein könnte als der Ausdruck für die theoretische Dichte $d = \frac{M}{28{\cdot}943}$. In allen Fällen, in welchen die beobachtete Dichte kleiner war als die erwartete theoretische, stellte sich bei eingehenderer Untersuchung das Vorhandensein von Zersetzungsproducten des im Gaszustand vorausgesetzten Körpers heraus. Durch Zersetzung wird aber die Anzahl der Moleküle für dieselbe Stoffmenge vermehrt und somit auch, gemäß dem Avogadro'schen Gesetz (vergl. S. 29) die Raumerfüllung vergrößert, was ein Geringerwerden der Dichte bedingt. Ist die der Untersuchung unterworfene Substanzmenge vollständig zersetzt worden unter Spaltung eines jeden Moleküls in a Moleküle gasförmiger Zersetzungsprodukte, so ist dadurch die Dichte auf $\frac{1}{a}$ derjenigen der ursprünglichen Substanz von dem Molekulargewichte M herabgesunken: $\delta = \frac{M}{28{\cdot}943\, a}$. Bei Temperaturerniedrigung kann dann wieder eine Vereinigung der Spaltungsproducte zu der ursprünglich vorhandenen Verbindung stattfinden, deren scheinbare Dampfdichte in Wirklichkeit nur die Dichte eines Gemenges von Zersetzungsproducten war.

Schon Bineau (*Ann. Chim. Phys.* 1838, 68, 434 ff., 70, 272; *J. B.* 1857, 61 [1]) hatte die Möglichkeit ausgesprochen, daß Verbindungen bei den Dampfdichtebestimmungsversuchen vorübergehend zerfallen. Gerhardt (*J. B.* 1851, 500) hat vermuthet, daß das vom Methyläther sich ableitende Substitutionsproduct C^2Cl^6O, dessen Dampfdichte Regnault (*Ann. Chim. Phys.* [2] 71, 403) zu 4·67, also nur halb so groß gefunden hatte als dem Molekulargewicht des unzersetzten *Trichlormethyläthers* entspricht, beim Erhitzen zu Chlorkohlenoxyd CCl^2O und Chlorkohlenstoff CCl^4 zerfalle und der von Regnault angegebene Siedepunkt (gegen 100°) eigentlich die Zersetzungstemperatur sei. Später haben unabhängig von einander H. Kopp (*Ann. Pharm.* 1858, 105, 390; *J. B.* 1857, 61), Aug. Kekulé (*Ann. Pharm.* 1858, 106, 143 die Anmerkg.;

J. B. 1857, 61 [1], 1859, 27) und Cannizzaro (*J. B.* 1858, 12 [1]; 1859, 27) die Ansicht ausgesprochen, daß die zu geringen abnormen Dampfdichten nicht an unzersetzten Dämpfen, sondern an einem Gemenge von Zersetzungsproducten bestimmt seien, die sich bei stärkerer Hitze aus den ursprünglichen Substanzen bilden und bei dem Abkühlen wieder zu ihnen zusammentreten. Kekulé erinnert zugleich, als an ein Beispiel, welches ein solches Zerfallen mit Sicherheit beweise, an das *Tetraäthylammoniumjodid* $N(C^2H^5)^4J$, [vgl. auch H. Kopp (*Ann. Pharm.* 1863, 127, 113 die Anmerkung); Kekulé, *organ. Chemie* 1861, Bd. 1, 446, 463], das beim Erhitzen zu Triäthylamin $N(C^2H^5)^3$ und Jodäthyl ($C^2H^5.J$) zerfällt, welche beiden Körper zu gesonderten Schichten überdestilliren, aber sich dann bald wieder zu der ursprünglichen Verbindung vereinigen, so daß es den Anschein haben kann, als ob diese Verbindung ohne Zersetzung flüchtig sei. — Das Zerfallen des *Salmiaks* NH^4Cl durch Hitze in Ammoniak NH^3 und Salzsäure HCl wurde später von Pebal (*Ann. Pharm.* 123, 199; *J. B.* 1862, 5) durch Diffusionsversuche nachgewiesen, deren Ergebnisse nachher unter noch weniger Zweifeln Raum gebenden Versuchsbedingungen von Than (*Ann. Pharm.* 131, 138; *J. B.* 1864, 79) bestätigt wurden. Than (*Ann. Pharm.* 131, 131 bis 134; *J. B.* 1864, 77) wies zugleich durch einen eigens dazu construirten Apparat nach, daß Salzsäure und Ammoniak sich zwischen 350° und 360° nicht verbinden, während zwischen 330° und 340° Verbindung stattfinden kann. — Ferner hat Aug. Horstmann (*Ann. Pharm.* 1868, Suppl. 6, 74; *J. B.* 1868, 184) gezeigt, daß wenigstens zwischen 56·9° und 85·9° Ammoniak und Schwefelwasserstoff sich nicht verbinden, also weder *Schwefelammonium* N^2H^8S noch *Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium* NH^5S in Dampfform entstehen. — Für das *carbaminsaure Ammonium* $CH^6N^2O^2$ hat Alex. Naumann (*Ann. Pharm.* 1871, 160, 2; im Auszug *deutsche Ges. Ber.* 1871, 780; *J. B.* 1871, 115) durch umfassende Bestimmungen der Spannungen, sowie der Dichte der diesem Körper bei verschiedenen Temperaturen entstammenden Gase nachgewiesen, daß dasselbe überhaupt nicht unzersetzt in Dampfform besteht.

In nachfolgender Tabelle ist eine größere Zahl solcher in Dampfform zersetzter Verbindungen nebst der auf das Molekül Wasserstoff $H^2 = 2$ Volume bezogenen Raumerfüllung des von je einem Molekül gelieferten Gasgemenges und den Zersetzungsproducten zusammengestellt nach älteren Bestimmungen:

Substanz.	Raumerfüllung der gelieferten Dämpfe.	Zersetzungs-Moleküle.	Ursprünglicher Beobachter der Raumerfüllung.
Salmiak NH^4Cl	2.2 = 4	$NH^3 + HCl$	Bineau, *Ann. Chim. Phys.* 1838, 68, 440. Vgl. S. 236.
Cyanammonium NH^4Cy	2.2 = 4	$NH^3 + HCy$	Bineau, *Ann. Chim. Phys.* 1839, 70, 264.
Chlorphosphonium PH^4Cl	2.2 = 4	$PH^3 + HCl$	„ *Ann. Chim. Phys.* 1838, 68, 433.
Bromphosphonium PH^4Br	2.2 = 4	$PH^3 + HBr$	„ *Ann. Chim. Phys.* 1838, 68, 431.
Jodphosphonium PH^4J	2.2 = 4	$PH^3 + HJ$	„ *Ann. Chim. Phys.* 1838, 68, 430.
Trichlormethyläther C^2Cl^6O	2.2 = 4	$CCl^4 + COCl^2$	Regnault, daselbst 1839, 71, 403. Vergl. S. 234.
Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium NH^5S	2.2 = 4	$NH^3 + H^2S$	Bineau, daselbst 1838, 68, 435. Vergl. S.
Schwefelammonium N^2H^8S	3.2 = 6	$2NH^3 + H^2S$	„ das. 1839, 70, 262. Vergl. S. 236.
Carbaminsaures Ammonium CN^2H^6O / $CH^6H^6O^2$	3.2 = 6	$2NH^3 + CO^2$	„ „ 1838, 67, 240. „ „ 1838, 64, 434. H. Rose, *Pogg.* 1839, 46, 363. Vergl. S. 235 oben.

Daß die sogenannte anomale Dampfdichte vorstehender und einiger anderen Verbindungen die mittlere Dampfdichte ihrer gasförmigen Spaltungsproducte darstellt, wird noch bestätigt durch folgende von H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE und L. TROOST (*J. B.* 1863, 17; *Chem. Centr.* 1863, 535) bei höheren Temperaturen ausgeführte Bestimmungen:

Substanz.	Temperatur.	Dampfdichte beobachtet.	Dampfdichte berechnet.	für
Chlorammonium NH^4Cl	350°	1·01	0·93	NH^3+HCl
„ „	1040	1·00		
Bromammonium NH^4Br	440	1·67	1·70	NH^3+HBr
„ „	860	1·71		
Jodammonium NH^4J	440	2·59	2·50	NH^3+HJ
„ „	860	2·78		
Ammoniumsulfhydrat NH^5S	567	0·89	0·88	NH^3+H^2S
Cyanammonium NH^4Cy	100	0·79	0·76	NH^3+HCy
Salzsaures Aethylamin $NH^2(C^2H^5)HCl$	350	1·44	1·41	$NH^2(C^2H^5)+HCl$
Salzsaures Anilin $NH^2(C^6H^5)HCl$	350	2·19	1·83	$NH^2(C^6H^5)+HCl$

In den vorbezeichneten Beispielen drückt sich, als der einfachste Fall, eine unter den Versuchsbedingungen stattfindende *vollständige* Zersetzung in die Spaltungsproducte aus. Diese kann ihren Grund entweder darin haben, daß der der Untersuchung unterworfene Körper überhaupt nicht unzersetzt flüchtig ist, wie das carbaminsaure Ammoniak (vergl. S. 235); oder darin, daß bei der Versuchstemperatur die Spaltung des bei niederen Temperaturen in Gasform möglichen Körpers schon vollendet ist.

Es gibt nun wirklich Körper, welche bei niederen Temperaturen noch unzersetzt in Gasform übergehen, also die normale Dichte zeigen, deren Dämpfe aber bei steigender Temperatur in gasförmige Zersetzungsprodukte gespalten werden. Würden die Temperaturen aller Moleküle eines solchen Gases oder Dampfs gleich sein der Mitteltemperatur und auch die Atomtemperaturen der verschiedenen Moleküle hiermit und unter sich übereinstimmen, so würden sämmtliche Moleküle auf einmal zerfallen beim Ueberschreiten der eigentlichen Zersetzungstemperatur. Diese *Zersetzungstemperatur* stimmt mit der Atomtemperatur (vergl. S. 209) überein, welche gerade denjenigen Bewegungszustand der Bestandtheile eines Moleküls ausdrückt, bei welchem das in Folge der lebendigen Kraft der Atomschwingungen herrschende Streben zu zerfallen und der in der gegenseitigen Anziehung der Atome liegende Widerstand gegen Zersetzung eben im Gleichgewicht stehen und von welcher Grenze aufwärts die anziehenden Kräfte nicht mehr im Stande sind, die betreffenden Atome innerhalb der Sphäre des Moleküls zurückzuhalten. Unterhalb der Zersetzungstemperatur würde die normale Dichte d der unzersetzten Verbindung statthaben, oberhalb derselben die Dichte $\frac{d}{a}$ des Gemenges der Producte der vollständigen Zersetzung, wobei a die Anzahl der Moleküle bedeutet, in welche je ein Molekül der ursprünglichen Verbindung sich spaltet. Nach früheren Betrachtungen (vergl. S. 209) schwanken aber die Molekültemperaturen und die

Atomtemperaturen der einzelnen Moleküle um die herrschende Mitteltemperatur. Daher kann die Zersetzung einer gasförmigen Verbindung keineswegs eine bei einer bestimmten Mitteltemperatur beginnende und bei derselben Temperatur sich auch vollendende sein. Die Zersetzung wird vielmehr schon unterhalb der Zersetzungstemperatur beginnen, wenn bei der herrschenden Mitteltemperatur einzelne Moleküle in ihren Atomtemperaturen gerade noch über die Zersetzungstemperatur hinausragen. Steigt die Temperatur, so nimmt die Zahl der Moleküle, welche in ihren Atomtemperaturen die Zersetzungstemperatur überschreiten, zu bis, wie sich nach S. 209 ergiebt, bei der Zersetzungstemperatur als Mitteltemperatur die Zahl dieser Moleküle die Hälfte der ursprünglich vorhandenen beträgt. Erhebt sich die Mitteltemperatur allmälig über die Zersetzungstemperatur hinaus, so wird die Zersetzung so lange noch nicht vollständig sein, als noch Moleküle in ihren Atomtemperaturen unter die Zersetzungstemperatur herunterragen. Die Zahl dieser wird aber mit steigender Mitteltemperatur immer geringer werden, bis endlich die Zersetzung eine vollständige ist, wenn keine Moleküle mehr bis unter die Zersetzungstemperatur in ihren Atomtemperaturen herunterreichen. Die Zersetzung gasförmiger Körper durch Temperaturerhöhung in gasförmige Spaltungsproducte muß also eine unterhalb der Zersetzungstemperatur als Mitteltemperatur beginnende, bei steigender Temperatur zunehmende und erst oberhalb der Zersetzungstemperatur sich vollendende sein. Oder um eine übliche Ausdrucksweise zu gebrauchen, die gasförmigen Körper müssen beim Zersetzen durch Temperaturerhöhung in gasförmige Spaltungsproducte die Erscheinung der *Dissociation*, d. h. einer theilweisen, bei steigender Temperatur zunehmenden Zersetzung zeigen.

In welcher Weise man sich diesen Vorgang der theilweisen, bei steigender Temperatur zunehmenden, für jede Temperatur einen gewissen Bruchtheil betragenden Zersetzung vorzustellen hat, mag die wörtliche Wiedergabe der ursprünglichen Erklärung von PFAUNDLER (*Pogg.* 1867, 131, 60; *J. B.* 1867, 82) lehren: „So lange die Verbindung noch gar nicht zersetzt ist, haben alle Moleküle die Zusammensetzung AB. Sie bewegen sich geradlinig fort. Außerdem bewegen sich die Bestandtheile dieser Moleküle gegeneinander. Diese Bewegung der Bestandtheile ist aber (so wenig wie die geradlinige) nicht bei allen Molekülen gleich groß; denn wäre sie es auch in einem gegebenen Momente, so könnte sie es in Folge der Zusammenstöße und der Stöße an die Wände nicht bleiben. Nur die mittlere lebendige Kraft dieser Bewegung bleibt bei ungeänderter Temperatur gleich groß und in bestimmtem Verhältniß zur lebendigen Kraft der geradlinigen Bewegung der Moleküle. In den einzelnen Molekülen muß sie aber bald größer, bald kleiner sein. Wird nun die Temperatur erhöht, so steigt die lebendige Kraft beider Bewegungen. Es kann daher vorkommen, daß die Steigerung der inneren Bewegung bei jenen Molekülen, bei denen sie im Momente schon sehr groß ist, so groß wird, daß sie zu einer vollständigen Trennung der Bestandtheile A und B führt. Diese Trennung kann unmöglich alle Moleküle *zugleich* ergreifen, sondern muß bei jenen zuerst eintreten, bei denen die innere Bewegung größer ist als bei den übrigen.

Diese getrennten Bestandtheile, welche nun selbst freie Moleküle geworden sind, folgen von nun an ebenfalls der geradlinigen Bewegung. Inzwischen hat eine neue Anzahl bisher unzersetzter Moleküle jenes Maximum innerer Bewegung erreicht, in Folge deren sie zerfallen. Dieß wird in gleichen Zeiten eine gleiche Anzahl treffen und die Menge der gespaltenen Moleküle fortwährend vermehren. Diese werden sich aber zum Theil wieder begegnen. Nicht alle sich begegnenden gespaltenen Moleküle können sich wieder vereinigen, sondern nur solche, deren Bewegungszustände derartig sind, daß aus diesen bei der Vereinigung zur ursprünglichen Verbindung keine größere Bewegung der Bestandtheile resultirt, als jene ist, bei der sie sich trennen mußten. Bei einer bestimmten constanten Temperatur muß folglich die Vermehrung der freien Theilmoleküle so lange fortschreiten, bis die Zahl der sich binnen eines Zeitraums wieder vereinigenden Moleküle so groß geworden ist, als die Zahl der in derselben Zeit durch Spaltung entstandenen. Von diesem Zeitpunkt an herrscht dann *Gleichgewicht* zwischen den Zersetzungen und Verbindungen, so lange die Temperatur sich nicht ändert. Steigt diese aber, so muß die Anzahl der sich spaltenden Moleküle größer, zugleich die der sich wieder vereinigenden Moleküle zunächst kleiner werden. Das Gleichgewicht kann erst dann wieder hergestellt sein, wenn die Anzahl der im freien Zustand befindlichen Moleküle A und B so groß geworden ist, daß sich wiederum ebensoviele verbinden, als sich zersetzen. Steigt die Temperatur immer höher, so muß endlich ein Zeitpunkt kommen, wo alle Moleküle sich zersetzen, ohne sich wieder verbinden zu können. In diesem Momente endet die Periode der Dissociation mit dem Eintritt der vollständigen Zersetzung."

Was nun die Temperaturen des Beginns und der Vollendung der Zersetzung anlangt, so ist möglicherweise für einzelne Moleküle die Schwankung in der Atomtemperatur eine sehr große und mithin der Abstand der Anfangstemperatur der Dissociation von der Endtemperatur der Dissociation oder der ganze Temperaturumfang der Dissociation ein sehr großer. Hier soll jedoch immer nur von dem merkbaren *Temperaturumfang der Dissociation* die Rede sein, welcher sich von dem durch Dampfdichtebestimmungen nachweisbaren Beginn der Zersetzung bis zu der gleicherweise nachweisbaren Vollendung derselben erstreckt. ALEX. NAUMANN (*Ann. Pharm.* 1867, Suppl. 5, 356; auch *Thermochemie* 1869, 57).

Wie aus schon mehrfach gegebenen Ausführungen (vergl. S. 209 zusammen mit S. 237) hervorgeht und zuerst von ALEX. NAUMANN (*Ann. Pharm.* 1867, Suppl. 5, 360; *J. B.* 1867, 85; auch *Thermochemie* 1869, 56) dargethan worden ist, ist die *Zersetzungstemperatur* eines, mit seinen gasförmigen Spaltungsproducten gemischten, Gases die *Mitteltemperatur der halbvollendeten Zersetzung*, d. h. diejenige Temperatur, bei welcher die Zersetzung 50 Proc. beträgt, da gleichviel Moleküle in ihren Atomtemperaturen nach oben wie nach unten ausweichen, von denen die einen zerfallen, die anderen unzersetzt sind.

Der *Verlauf der Zersetzung* bei steigender Temperatur erhellt aus folgender Betrachtung von ALEX. NAUMANN (*Thermochemie* 1869, 59). Man

denke sich ein Gas, welchem als Mitteltemperatur die Anfangstemperatur der Dissociation zukommt. Es werden dann nur wenige Moleküle in den Atomtemperaturen gerade an die Zersetzungstemperatur heranreichen. Wird die Mitteltemperatur jetzt um n^0 erhöht, so wird, da die Atomtemperaturen aller Moleküle durchgehends höher wurden, eine gewisse Anzahl von Molekülen in den Atomtemperaturen die Zersetzungstemperatur überschreiten, zersetzt werden. Bei einer abermaligen Temperaturerhöhung von n^0 wird wiederum eine weitere Anzahl von Molekülen in den Atomtemperaturen die Zersetzungstemperatur überschreiten, ebenfalls zersetzt werden. Da aber das jetzige Temperaturintervall von n^0 der Zersetzungstemperatur näher liegt als das unmittelbar vorhergehende, und da kleinere Abweichungen der Atomtemperaturen von der jeweiligen Mitteltemperatur einer größeren Anzahl von Molekülen zukommen (vergl. S. 209), so muß bei der zweiten Temperaturerhöhug von n^0 eine größere Anzahl von Molekülen in den Atomtemperaturen die Zersetzungstemperatur überschritten haben, als bei der ersten. Für gleiche Temperaturerhöhung nehmen also die Zuwachse der Zersetzung zu und zwar, da die Mitteltemperatur der Zersetzungstemperatur immer näher kommt, so lange, bis letztere von der ersteren erreicht ist. Dann hat die Zersetzung 50 Proc. der ursprünglichen Verbindung ergriffen. Von jetzt ab entfernt sich aber bei weiterer Temperaturerhöhung die Mitteltemperatur immer mehr von der Zersetzungstemperatur. Es wird deßhalb für gleiche Temperaturerhebungen eine immer geringere Anzahl von Molekülen in den Atomtemperaturen die Zersetzungstemperatur nach oben überschreiten und fernerhin zersetzt werden, bis endlich, wenn die Mitteltemperatur die Endtemperatur der Dissociation erreicht hat, sämmtliche Moleküle die Zersetzungstemperatur überschritten haben, die Zersetzung vollendet ist. *Für gleiche Temperaturerhöhungen nehmen mithin die Zersetzungszuwachse von der Temperatur des Beginns der Dissociation an bis zur Zersetzungstemperatur, d. i. bis zur halbvollendeten Zersetzung, fortwährend zu und von der Zersetzungstemperatur an bis zur Temperatur der Vollendung der Dissociation fortwährend ab.* (ALEX. NAUMANN [*Ann. Pharm.* Suppl. 5, 366]). Die Richtigkeit dieses Gesetzes läßt sich leicht durch eine graphische Darstellung veranschaulichen, indem man die Temperaturen als Abscissen, die relative Zahl der eine gewisse Atomtemperatur besitzenden Moleküle als zu beiden Seiten der Mitteltemperatur abnehmende Ordinaten aufträgt, deren Endpunkte man verbindet. Es stellt dann das ganze, zwischen dieser Verbindungscurve und dem zugehörigen Theil der Abscissenlinie begriffene Flächenstück die Zahl der vorhandenen Moleküle dar. Rückt man das ganze System an eine im Punkte der Zersetzungstemperatur errichtete Senkrechte und dann zur Bezeichnung gleicher Temperaturerhebungen nach und nach um stets gleiche Abscissenstücke hinaus, so ergibt sich durch Vergleichung der jedesmal jenseits der Senkrechten rückenden Flächenstücke das obige Gesetz.

Die Dissociation gasförmiger Verbindungen, welche gasförmige Zersetzungsproducte liefern, läßt sich durch Dampfdichtebestimmungen nachweisen und in ihrem Verlauf verfolgen. Bei der Zersetzung zerfällt nämlich ein Molekül in zwei oder mehrere, allgemein in n Moleküle. Da nun in demselben Raum unter denselben Umständen stets eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten ist, so ist der von den Zersetzungsprodukten eingenommene Raum im Vergleich zu dem von der ursprünglichen Verbindung

eingenommenen Raum ein $n$facher. Die Dampfdichte, welche die unzersetzte Verbindung zeigt, wird also, sobald die Zersetzung beginnt, abnehmen, und zwar bei steigender Temperatur anfangs immer rascher und endlich wieder langsamer, bis sie bei vollendeter Zersetzung nur noch $\frac{1}{n}$ der ursprünglichen Dichte beträgt.

Für die *Berechnung des Dissociationsgrades* läßt sich leicht eine Formel ableiten, nach welcher sich aus der theoretischen Dichte eines dissociationsfähigen Gases, der Zahl der Moleküle, in welche ein Molekül der ursprünglichen Verbindung sich spaltet, und aus der beobachteten Dampfdichte der Betrag der Zersetzung, d. h. die zersetzte Menge, bestimmt. Die specifischen Gewichte der entstehenden Gasmischungen sind nämlich keine unmittelbar vergleichbaren Ausdrücke für die Größe der Dissociation gasförmiger Körper, für den Dissociationsgrad derselben. Dagegen ist als solches Größenmaß das zweckmäßig in Procenten anzugebende Verhältniß der Anzahl der zersetzten Moleküle zur Anzahl der ursprünglich vorhandenen zu betrachten.

Das specifische Gewicht eines dissociationsfähigen Körpers im unzersetzten Zustand sei d. Man wird hierfür am besten das theoretische specifische Gewicht, also $d = \frac{m}{28 \cdot 94}$ setzen, wo m das Molekulargewicht vorstellt. Bei der Dissociation zerfalle ein Molekül in a Moleküle. Es ist dann die Dampfdichte der Mischung der Zersetzungsprodukte $\frac{d}{a}$. Die beobachtete Dichte sei D. Wenn dabei von 100 ursprünglich vorhandenen Molekülen p zersetzt sind, so haben diese $a\,p$ Zersetzungsmoleküle geliefert, welche den $100-p$ noch unzersetzten beigemischt sind. Die Gesammtzahl der Moleküle beträgt also $100-p+ap = 100+(a-1)p$. Da sich die Dichten umgekehrt wie die Molekülzahlen verhalten, so ist

$$\frac{100+(a-1)\,p}{100} = \frac{d}{D},$$

woraus

$$p = \frac{100\,(d-D)}{(a-1)\,D} \tag{29}$$

Für $a = 2$ erhält diese Formel die Gestalt:

$$p = \frac{100\,(d-D)}{D} \tag{30}$$

Die dargelegten Ergebnisse theoretischer Betrachtung finden nun eine genügende Stütze in den für verschiedene Temperaturen beobachteten Dampfdichten der nachstehend besprochenen Verbindungen, für welche eine allmälige, mit steigender Temperatur zunehmende Zersetzung des bei niederer Temperatur unzersetzt bestehenden Dampfs auch durch Diffusionsversuche sowie durch Beobachtungen der Aenderung der Dampffärbung erwiesen ist.

1) Nach dem Gesammtverhalten der *Untersalpetersäure* muß man schließen, daß das bei hinreichend niedriger Temperatur bestehende Molekül N^2O^4 bei höherer Temperatur in $NO^2 + NO^2$ gespalten wird. L. Playfair und J. A. Wanklyn (*Ann. Pharm.* 1862, 122, 249) fanden die *Dichten* des Untersalpetersäuredampfs, indem unter Anwendung des von ihnen beschriebenen

Verfahrens Stickgas beigemengt wurde, bei 4·2° zu 2·588; bei 11·3° zu 2·645; bei 24·5° zu 2·520; bei 97·5° zu 1·783. Sie schlossen aus diesen Ergebnissen, daß sowohl die durch die Formel NO^2 (welcher die Dampfdichte 1·589 entspricht), als auch die durch die Formel N^2O^4 (welcher die Dampfdichte 3·179 entspricht) ausgedrückte Substanz existire, und daß beide bei Temperaturwechsel in einander übergehen; daß bei 100° der sogenannte Untersalpetersäuredampf hauptsächlich aus NO^2, bei gewöhnlicher Temperatur hauptsächlich aus N^2O^4 bestehe. — R. Müller (*Ann. Pharm.* 1862, 122, 15) fand die Dichten des Untersalpetersäuredampfs bei 28° zu 2·70; bei 32° zu 2·65; bei 52° zu 2·26; bei 70° zu 1·95; bei 79° zu 1·84. In Rücksicht auf diese Ergebnisse, sowie auf die von ihm untersuchten Reactionen der flüssigen Untersalpetersäure, bei welchen allen die beiden Atomgruppen NO und NO^2 auftraten oder stets die durch N^2O^4 ausgedrückte Untersalpetersäuremenge einwirkte, hat Müller für die flüssige Untersalpetersäure die rationelle Formel $\left.\begin{matrix}NO^2\\NO\end{matrix}\right\}O$ aufgestellt, mithin das Molekül der flüssigen Untersalpetersäure durch N^2O^4 ausgedrückt.

(Es zeigen diese Zahlen große Uebereinstimmung mit denjenigen der S. 242 verzeichneten, von H. Deville und Troost ausgeführten umfassenderen Versuchsreihe.)

Salet (*Compt. rend.* 1868, 67, 488; *J. B.* 1868, 177) hat durch eine eingehende Untersuchung der *Farbenänderung* des Untersalpetersäuredampfs bei steigender Temperatur eine weitere Bestätigung für die Voraussetzung geliefert, daß der Untersalpetersäuredampf bei niederer Temperatur als N^2O^4 aufzufassen sei und dann eine mit der Temperatur zunehmende Zersetzung in 2 Moleküle NO^2 erleide. Es ist nämlich die Untersalpetersäure farblos bei einer Temperatur, bei welcher ihre Dampfdichte der Formel N^2O^4 entspricht, und dieselbe färbt sich um so mehr, je näher man der Temperatur kommt, bei welcher die Dampfdichte auf die Formel NO^2 hinweist. Setzt man hiernach voraus, daß N^2O^4 farblos und NO^2 gefärbt sei, so lassen sich aus den von H. Deville und Troost für verschiedene Temperaturen gefundenen Dampfdichten und dem hieraus sich ergebenden Zersetzungsgrade der Untersalpetersäure die Längen einer Dampfsäule von der Siedetemperatur 26·7° berechnen, welche dieselbe Färbung zeigt, wie eine der Längeneinheit gleiche Säule bei den verschiedenen Versuchstemperaturen. Vergleichende Beobachtungen haben die vollständige Uebereinstimmung dieser berechneten mit den bei den betreffenden Versuchen gemessenen Längen ergeben.

Unter der somit gerechtfertigten Annahme, daß die bei hinreichend niedriger Temperatur als N^2O^4 aufzufassende Untersalpetersäure eine mit steigender Temperatur zunehmende Zersetzung erleidet, wobei ein Molekül sich in deren zwei spaltet, sind aus der in nachfolgender Tabelle enthaltenen Versuchsreihe von H. Sainte-Claire Deville und L. Troost (*Compt. rend.* 64, 237; *J. B.* 1867, 177) die den einzelnen Beobachtungstemperaturen und zugehörigen Dampfdichten entsprechenden Procente der zersetzten Untersalpetersäuremoleküle berechnet nach der Gleichung (30) auf S. 240, in welche für d das der Untersalpetersäure N^2O^4 entsprechende theoretische specifische Gewicht 3·179 und für D der Reihe nach die beobachteten Dampfdichten gesetzt wurden. Die Tabelle giebt zugleich behufs Beurtheilung des Ganges der Zersetzung den je zwei aufeinanderfolgenden Temperaturen entsprechenden Zuwachs der Zersetzung auf eine Temperaturerhöhung von 10° bezogen unter der Annahme, daß zwischen diesen Temperaturgrenzen der Zersetzungszuwachs der Temperaturzunahme proportional sei. Alex. Naumann (*Ann. Pharm.* 1868, Suppl. 6, 205; *J. B.* 1868, 73).

Temperatur.	Dampfdichte der Untersalpetersäure.	Procente der Zersetzung.	Zuwachs an Procenten der Zersetzung für 10° Temperaturerhöhung.
26·7°	2·65	19·96	6·5
35·4	2·53	25·65	8·1
39·8	2·46	29·23	11·0
49·6	2·27	40·04	12·1
60·2	2·08	52·84	13·0
70·0	1·92	65·57	10·4
80·6	1·80	76·61	8·8
90·0	1·72	84·83	4·4
100·1	1·68	89·23	3·1
111·3	1·65	92·67	3·5
121·5	1·62	96·23	1·8
135·0	1·60	98·69	
154·0	1·58		
183·2	1·57		

Zersetzungstemperatur, d. i. Temperatur der halbvollendeten Zersetzung, ungefähr 58°.

Die Zahlen der letzten Columne stehen in befriedigender Uebereinstimmung mit dem auf S. 239 abgeleiteten Satze, wonach die gleichen Temperaturunterschieden entsprechenden Zersetzungszuwachse von der Temperatur des Beginnes der Dissociation an bis zur Zersetzungstemperatur, d. i. bis zur halbvollendeten Zersetzung, fortwährend zunehmen und von der Zersetzungstemperatur an bis zur Temperatur der Vollendung der Dissociation in ähnlicher Weise abnehmen. Auf diese Uebereinstimmung ist um so mehr Gewicht zu legen, als die Dampfdichtebestimmungen der Untersalpetersäure im Vergleich zu denjenigen der nachher zu betrachtenden dissociationsfähigen Körper die geringsten Versuchsfehler in sich schließen. Diese Bestimmungen sind zwar wie diejenigen für Bromwasserstoff- und Jodwasserstoff-Amylen nach der Methode von Dumas ausgeführt, nach welcher man die flüssige Substanz im Ueberschuß in einen Ballon bringt, diesen der Beobachtungstemperatur aussetzt und nachdem das Ausströmen des überschüssigen Dampfs aufgehört hat, zuschmilzt, wägt u. s. w.; aber sie wurden mit einer und derselben Füllung des Ballons angestellt. Es wurde nämlich der Ballon nach jeder Wägung noch verschlossen der nächst höheren Versuchstemperatur eine halbe Stunde ausgesetzt, dann dessen feine Spitze ohne Gasverlust geöffnet und nach dem Aufhören der Gasausströmung wieder zugeschmolzen, dann wurde wieder gewogen u. s. w. Ferner entspringt für die Dampfdichtebestimmung der Untersalpetersäure wegen der Identität der beiden Zersetzungsproducte keine Fehlerquelle aus der Diffusion der letzteren bei geöffnetem Ballon.

2) Für das *Bromwasserstoff-Amylen* $C^5H^{11}J$, oder vielmehr das Bromid des als Methylpseudopropylcarbinol zu bezeichnenden secundären Amylalkohols (vergl. S. 113, 114, 126, 127) hat Wurtz (*Ann. Pharm.* 1865, 135, 315; *J. B.* 1865, 36) nachgewiesen, „daß dieser Körper bei 40°, 50°, 60° oberhalb seines Siedepunkts die normale Dampfdichte zeigt, während bei noch höherer Temperatur die Dampfdichte kleiner wird, bis sie nur noch die Hälfte der normalen beträgt.“ Bei der beim Erkalten eintretenden Wiedervereinigung der Bestandtheile bleibt etwas Bromwasserstoff unverbunden, „als Zeuge für die Zersetzung.“ Später hat Wurtz (*Compt. rend.* 62,

1182; *Ann. Pharm.* 140, 171; *J. B.* 1866, 39) gezeigt, daß beim Zusammenbringen von Amylen und Bromwasserstoff in einen geeigneten Apparat zwischen 120° und 130°, wo Bromwasserstoff-Amylen noch normale Dampfdichte zeigt, eine beträchtlich größere Temperaturerhöhung des Gasgemenges eintritt, als zwischen 215° und 225°, wo die Dampfdichte des Bromwasserstoff-Amylens auf theilweise Zersetzung hindeutet. Dieses Ergebniß weist darauf hin, daß zwischen den letzteren Temperaturen eine weniger vollständige Verbindung der gemischten Gase stattgefunden hat, als zwischen den ersteren, niederen. Es zerfällt sonach das Bromwasserstoff-Amylen unzweifelhaft bei steigender Temperatur allmälig in Amylen und Bromwasserstoff. Es folgen nachstehend die WURTZ'schen Beobachtungswerthe sammt den daraus von ALEX. NAUMANN (*Ann. Pharm.* 1867, Suppl. 5, 347) abgeleiteten Zahlen. Das Bromwasserstoff-Amylen siedet bei 113°. Die theoretische Dampfdichte ist 5·22. Diejenige des Gemenges seiner Zersetzungsproducte, Amylen und Bromwasserstoff,

$$\frac{5{\cdot}22}{2} = 2{\cdot}61.$$

Temperatur (corrig.)	Dampfdichte des Bromwasserstoff-Amylens.	Procente der Zersetzung.	Zuwachs an Procenten der Zersetzung für 10° Temperaturerhöhung.
152°	5·37		
155·8	5·18		
160·5	5·32		
165	5·14	1·6	
171·2	5·16		
173·1	5·18		
183·3	5·15	1·4	
185·5	5·12	2	
193·2	4·84	7·9	7·7
195·5	4·66	12	
205·2	4·39	18·9	9·2
215	4·12	26·7	8
225	4·69 } 3·68 } 4·18		
236·5	3·83	36·3	4·5
248	3·30	58·2	19
262·5	3·09	68·9	7·4
272	3·11		
295	3·19		1·2
305·3	3·19		
314	2·98	75·1	
319·2	2·88	81·2	11·7
360	2·61	100	4·6

Zersetzungstemperatur = Temperatur der halbvollendeten Zersetzung, ungefähr 244°.

3) Das *Jodwasserstoff-Amylen* $C^5H^{11}J$ zeigt nach den Untersuchungen von WURTZ ein ähnliches Verhalten wie das Bromwasserstoff-Amylen. Nur kann es oberhalb seines Siedepunkts gar nicht Gasform annehmen, ohne theilweise Zersetzung zu erleiden. Es liegen von WURTZ zweimal

je drei Dampfdichtebestimmungen vor. Die nachstehend zuerst aufgeführten sind die später (*Compt. rend.* 1866, 1182; *Chem. Centr.* 1866, 588), die drei letzten die früher (*Ann. Pharm.* 1865, 135, 314 aus *Compt. rend.* 60, 728) veröffentlichten. Das Jodwasserstoff-Amylen siedet bei 130°. Die theoretische Dampfdichte ist 6·84. Diejenige des Gemenges seiner Zersetzungsproducte, Amylen und Jodwasserstoff, $\frac{6 \cdot 84}{2} = 3 \cdot 42$.

Temperatur.	Dampfdichte.	Procente der Zersetzung.	Zuwachs an Procenten der Zersetzung für 10° Temperaturerhöhung.
143°	6·05	13·1	
153·5	5·97	14·6	1·4
168	5·88	16·3	1·2
160	5·73	19·4	
210	4·66	46·8	5·5
262	4·38	56·2	1·8

4) Das gegen 90° siedende *Chlorwasserstoff-Amylen* $C^5H^{11}Cl$ ergab nach Wurtz (*Ann. Pharm.* 1864, 129, 368; *J. B.* 1864, 18 [1]) noch bei 193° eine der theoretischen Dichte 3·688 sehr nahe stehende Dampfdichte 3·58, ist also bis gegen 193° unzersetzt flüchtig. Die bei 291° zu 1·81 gefundene Dichte deutet auf vollständige Zersetzung in $C^5H^{10}+HCl$. Daß bei dieser höheren Temperatur ein solches Zerfallen wirklich stattfindet, geht aus dem Zurückbleiben von freiem, mit Amylendampf gesättigtem HCl hervor, dessen Menge bei rascherem Erkalten des Ballons beträchtlicher ist, weil dann zur Wiedervereinigung der Spaltungsproducte weniger Zeit geboten ist.

5) Das *Phosphorchlorid*, PCl^5, unterliegt der Dissociation, indem es in Phosphorchlorür und Chlor zerfällt. Nach Versuchen von Wanklyn und Robinson (*Ann. Pharm.* 127, 110 u. 111; *J. B.* 1863, 39) geht bei der Diffusion des von Phosphorchlorid gelieferten Dampfs in Kohlensäuregas freies Chlor in dieses über und das in dem Kolben Rückständige enthält Phosphorchlorür. Neuerdings erkannte H. Deville (*Compt. rend.* 1866, 62, 1157; *Ann. Pharm.* 141, 147; *Chem. Centr.* 1866, 586), daß der von Phosphorchlorid gelieferte Dampf gelbgrün ist, also freies Chlor enthält, während nach allen Analogien der Dampf des Phosphorchlorids farblos sein sollte. Dabei sah man die Farbe des Chlors sich allmälig mit steigender Temperatur mehr und mehr entwickeln. Die folgenden, von Cahours (*J. B.* 1847 u. 1848, 364) ausgeführten Dampfdichtebestimmungen zeigen, daß auch dieser Körper oberhalb seines Siedepunkts nicht Gasform annehmen kann, ohne dissociirt zu werden. Spätere Bestimmungen, welche Cahours (*Ann. Pharm.* 1867, 141, 42) bei 170° und 172° ausgeführt hat, ergaben Zahlen, die, wenn auch beträchtlich größer als die früher bei 182° und 185° erhaltenen, doch noch weit entfernt von den der normalen Dampfdichte entsprechenden sind. Dieselben sind bis jetzt noch nicht veröffentlicht worden. Nach noch neueren Versuchen von Wurtz (*Deutsche Ges. Ber.* 1870, 572) besitzt das in Phosphorchlorürdampf diffundirte Phosphorchlorid eine Dichte, die sich der normalen Dampfdichte 7·2 hinreichend nähert.

ds Phosphorchlorid siedet bei 160° bis 165°. Die theoretische Dampfdichte ist 7·2. Diejenige des Gemenges seiner Zersetzungsproducte, Phosphorchlorür und Chlor, $\frac{7 \cdot 2}{2} = 3 \cdot 6$.

Temperatur.	Dampfdichte.	Procente der Zersetzung.	Zuwachs an Procenten der Zersetzung für 10° Temperaturerhöhung.
182°	5·08	41·7	
			3·25
190	4·99	44·3	
			4·2
200	4·85	48·5	
			6·3
230	4·30	67·4	
			6·3
250	4	80	
			3.1
274	3·84	87·5	
			6·2
288	3·67	96·2	
289	3·69		0·9
300	3·65	97·3	

Zersetzungstemperatur ungefähr 202°.

6) Nach WANKLYN und ROBINSON (*Ann. Pharm.* 127, 110 u. 111; *J. B.* 3, 38) geht bei der Diffusion des von *Schwefelsäurehydrat* SH^2O^4 gerten Dampfs in atmosphärische Luft vorzugsweise der leichtere Wasdampf weg und das in dem Kolben Rückständige besteht dann aus wefelsäurehydrat und wasserfreier Schwefelsäure. Auch hier ist die ere Temperaturgrenze der Dissociation nicht bekannt, weil, wie die hfolgenden, von BINEAU (*Ann. Pharm.* 60, 161) ausgeführten Dampfdichtemmungen zeigen, oberhalb des Siedepunkts der Dampf schon theilse zersetzt ist. Die theoretische Dampfdichte des Schwefelsäurehydrats 3·386. Diejenige des Gemenges seiner Zersetzungsproducte, wassere Schwefelsäure und Wasser, $\frac{3 \cdot 386}{2} = 1 \cdot 693$.

Temperatur.	Dampfdichte.	Procente der Zersetzung.	Zuwachs an Procenten der Zersetzung für 10° Temperaturerhöhung.
332°	2·50	35·4	
			12·2
345	2·54	51·2	
			4·3
365	2·12	59·7	
			5
416	1·69	100·3	
498	1·68		

Zersetzungstemperatur ungefähr 344°.

Mit dem bezüglich des *Verlaufs der Dissociation* auf theoretischer Grundlage ckelten Gesetz (vergl. S. 239), mit welchem die sichersten, auf die Untersalpeterbezüglichen Versuchsergebnisse auch im Einzelnen befriedigende Uebereinstimzeigen, stehen die Werthe, welche für die zuletzt betrachteten dissociationsn Körper aus den Versuchsresultaten abgeleitet worden sind, im Ganzen nicht derspruch. Besonders zeigt sich da, wo umfassendere Dampfdichtebestimmunrliegen, bei Phosphorchlorid und in den ersten zwei Dritteln der Beobachtungs-

reihe für Bromwasserstoff-Amylen eine genügende Uebereinstimmung. Einzelnen abweichenden Zahlen ist bei der nicht geringen Unzuverlässigkeit der einschlagenden Dampfdichtebestimmungen kein besonderes Gewicht beizulegen. Bezüglich des Jodwasserstoff-Amylens vergleiche man in dieser Hinsicht die für 160° und 168° bei verschiedenen Versuchsreihen gefundenen, in der betreffenden Tabelle verzeichneten Werthe. Hält man bei Anwendung der Dumas'schen Methode den Ballon während des Erhitzens längere Zeit offen, so entspringt eine Fehlerquelle aus der ungleichen Diffusion der verschiedenen Bestandtheile der durch die Hitze entstehenden Gasmischung. Ist durch zu kurzes Erhitzen die zur Zersetzung nöthige Wärmezufuhr unzureichend, so bleibt der Bruchtheil der zersetzten Verbindung unter dem der Temperatur des Bades entsprechenden wahren Werth und die Dampfdichte fällt zu hoch aus. Letzteres zeigen die für das Bromwasserstoff-Amylen bei der Temperatur von 225° gefundenen, in der betreffenden Tabelle verzeichneten Dampfdichten 4·69 und 3·68, von welchen die erstere, jedenfalls zu hohe, bei raschem Erhitzen auf 225°, die zweite nach 10 Minuten langer Einwirkung dieser Temperatur beobachtet wurde. Beide Fehlerquellen sind möglichst vermieden bei der Bestimmung der Dampfdichte der Untersalpetersäure, indem einmal die Zersetzungsproducte zufällig identisch sind, und ferner der Ballon verschlossen eine halbe Stunde lang der Temperatur des Bades ausgesetzt und dann nur auf kurze Zeit geöffnet wurde. Dabei übertraf die einwirkende Temperatur diejenige der zunächst vorhergehenden, mit derselben Füllung des Ballons ausgeführten Bestimmung für die entscheidenden Beobachtungen nur um 5° bis 12° und konnte also die durch Ausströmen eines Theils der Gasmischung erfolgende Abkühlung keinen bedeutenden, für die Genauigkeit nachtheiligen Einfluß ausüben.

Legt man sonach auf die den fünf bisher untersuchten dissociationsfähigen Körpern entsprechenden Versuchswerthe um so mehr Gewicht, je umfassender und zugleich zuverlässiger dieselben sind, so ist der Schluß berechtigt, *daß das bezüglich des Verlaufs der Dissociation theoretisch gefolgerte Gesetz* — wonach bei durch Hitze zersetzbaren Gasen von gasförmigen Zersetzungsproducten für gleiche Temperaturerhöhungen die Zersetzungszuwachse von der Temperatur des Beginns der Dissociation an bis zur Zersetzungstemperatur, d. i. bis zur Temperatur der halbvollendeten Zersetzung, fortwährend zunehmen und von der Zersetzungstemperatur an bis zur Temperatur der Vollendung der Dissociation fortwährend abnehmen — *durch die Erfahrung seine vollständige thatsächliche Bestätigung findet.*

Durch die in erörterter Weise bei steigender Temperatur bis zur Vollendung zunehmende chemische Spaltung finden somit die *früher höchst sonderbar erschienenen Dichtigkeitsverhältnisse* der betreffenden Dämpfe ihre einfache und vollständig befriedigende Erklärung. Wollte man die jetzt auch durch Diffusionsversuche und Beobachtungen von Aenderungen der Dampffarbe erwiesene Zersetzung leugnen, so müßte man für die Dämpfe der dissociationsfähigen Körper einen mit steigender Temperatur stets rascher zunehmenden, ein Maximum erreichenden und dann wieder bis zum constanten, allgemein giltigen Werth immer langsamer abnehmenden Ausdehnungscoëfficienten voraussetzen. H. Deville und L. Troost haben dieß für den Untersalpetersäuredampf (in der S. 241 angeführten Abhandlung) wirklich gethan und mußten demnach das Maximum des Ausdehnungscoëfficienten allerdings „très-curieux" finden, da ihnen, indem sie eine allmälige Zersetzung in Abrede stellten, der Erklärungsgrund mangelte.

Bewegungen der Gase.

Die unter dem Namen der Diffusion zusammengefaßten und nachher zu erörternden Bewegungserscheinungen der Gase, welche auch die Erscheinungen der Reibung und Wärmeleitung in sich schließen, haben ihren Grund vorwiegend in den Geschwindigkeitsverhältnissen der Gasmoleküle, in welche die in ihren Grundzügen bereits S. 14 ff. dargelegte mechanische Gastheorie die nöthige Einsicht gewährt.

Nach S. 11 ff. sind die Gasmoleküle in fortwährender Bewegung und es ergab sich für verschiedene Gase das Verhältniß der mittleren lebendigen Kräfte der Molekularbewegung gleich demjenigen der absoluten Temperaturen

$$\frac{\frac{m_1 c_1^2}{2}}{\frac{m_2 c_2^2}{2}} = \frac{T_1}{T_2},$$

wonach

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{\sqrt{m_2 T_1}}{\sqrt{m_1 T_2}} = \frac{\sqrt{m_2 T_1}}{\sqrt{m_1 T_2}}, \qquad (31)$$

worin c_1 und c_2 die mittleren Geschwindigkeiten, m_1 und m_2 die Massen der Einzelmoleküle zweier beliebigen Gase von den absoluten Temperaturen T_1 und T_2 bezeichnen. Drückt nun g die Beschleunigung der Schwere, M_1 und M_2 die Molekulargewichte aus, so ist

$$gm_1 = M_1 \text{ und } gm_2 = M_2, \text{ oder } \frac{M_2}{M_1} = \frac{gm_2}{gm_1} \text{ und } \frac{\sqrt{m_2}}{\sqrt{m_1}} = \frac{\sqrt{M_2}}{\sqrt{M_1}}.$$

Substituirt man den letzten Werth in vorstehende Gleichung, so hat man

$$\frac{c_1}{c^2} = \frac{\sqrt{M_2}\ \sqrt{T_1}}{\sqrt{M_1}\ \sqrt{T_2}} = \frac{\sqrt{d_2}\ \sqrt{T_1}}{\sqrt{d_1}\ \sqrt{T_2}} \text{ (nach Gleichung [20] auf S. 29)}, \qquad (32)$$

d. h. *es verhalten sich die mittleren Geschwindigkeiten der Moleküle verschiedener Gase wie die Quadratwurzeln der absoluten Temperaturen und umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus den Molekulargewichten oder aus den Dichten.*

Für gleiche Temperaturen $T_1 = T_2$ ist

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{\sqrt{M_2}}{\sqrt{M_1}} = \frac{\sqrt{d_2}}{\sqrt{d_1}}, \qquad (33)$$

d. h. bei gleicher Temperatur verhalten sich die mittleren Geschwindigkeiten der Moleküle verschiedener Gase umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus den Molekulargewichten oder aus den Dichten.

Für das nämliche Gas $M_1 = M_2$ ist bei verschiedenen Temperaturen

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{\sqrt{T_1}}{\sqrt{T_2}}, \qquad (34)$$

d. h. die **Molekulargeschwindigkeiten des nämlichen Gases verhalten sich wie die Quadratwurzeln aus den absoluten Temperaturen.**

Die *absoluten Werthe der Molekulargeschwindigkeiten* lassen sich nach R. CLAUSIUS (*Pogg.* 1857, 100, 376) bestimmen aus Gleichung (11) S. 22

$$p = \frac{nmc^2}{3\,v}.$$

Da die Masse der ganzen gegebenen Gasmenge

$$nm = \frac{P}{g} = \frac{G}{9{\cdot}80896},$$

wo G das Gewicht der Gasmasse, so wird

$$c^2 = \frac{3\,.\,9{\cdot}80896\,pv}{G}.$$

Ist nun 1 kg eines Gases unter dem Druck von einer Atmosphäre oder von 103345. kg auf das Quadratmeter gegeben, so ist $G = 1$ und $p = 10334{\cdot}5$. Ferner bestimmt sich das Volum v folgendermaßen: Da 1 Cubikmeter Luft bei 0° unter dem Druck einer Atmosphäre 1·2932 kg wiegt, so erfüllt unter diesen Umständen 1 kg Luft $= \frac{1}{1{\cdot}2932} = 0{\cdot}77328$ cbm. Wenn nun d das specifische Gewicht des betrachteten Gases bedeutet, so ist das Volum von 1 kg $= \frac{0{\cdot}77328}{d}$ cbm bei 0°, und bei T^0 absoluter Temperatur

$$v_T = \frac{0{\cdot}77328}{d}\cdot\frac{T}{273}.$$

Demnach erhält man

$$c^2 = 3\,.\,9{\cdot}80896\,.\,10334{\cdot}5\,.\,0{\cdot}77328\,.\,\frac{T}{273\,d} = 235163\,\frac{T}{273\,d}.$$

Somit wird die Molekulargeschwindigkeit irgend eines Gases von dem specifischen Gewicht d und der absoluten Temperatur T ausgedrückt durch die Gleichung

$$c_T\,485^m = \sqrt{\frac{T}{273\,d}}. \qquad (35)$$

Will man im vorstehenden Ausdruck statt des specifischen Gewichts d das dem Chemiker geläufigere Molekulargewicht M einführen, so ist, da nach Gleichung (21) auf S. 31 für jedes Gas nach den für die specifischen Gewichte und die Molekulargewichte üblichen Einheiten das Molekulargewicht das 28·94fache des specifischen Gewichts beträgt,

$$d = \frac{M}{28{\cdot}94}.$$

Setzt man diesen Werth für d ein und läßt man den Factor $\sqrt{28{\cdot}94}$ in die Constante übergehen, so ist

$$c_T = 2609^m\sqrt{\frac{T}{273\,M}}. \qquad (36)$$

Für 0° ($T = 273$) erhält man z. B. folgende Molekulargeschwindigkeiten für eine Secunde:

für Sauerstoff	=	461	Meter
„ Stickstoff	=	493	„
„ Wasserstoff	=	1844	„
„ Kohlenoxyd	=	493	„
„ Kohlensäure	=	393	„ .

Diese Zahlen sind die mittleren Geschwindigkeiten, welche für alle Moleküle zusammen dieselbe lebendige Kraft geben, wie die wirklich stattfindenden Geschwindigkeiten (vergl. S. 15).

Wenn mit solchen Geschwindigkeiten die Gasmoleküle alle in derselben Richtung fliegen würden, so würden z. B. die Luftmoleküle einen Wind bilden, der an Geschwindigkeit etwa derjenigen einer abgeschossenen Kanonenkugel gleich käme. Nun fliegen aber die Moleküle mit den obigen, den Quadratwurzeln aus den absoluten Temperaturen proportionalen, Geschwindigkeiten nach den verschiedensten Richtungen umher und stoßen bei ihrer ungeheuren Zahl sehr häufig aneinander. Nach jedem Stoß entfernen sie sich wieder in neuen Richtungen. In Folge dieser häufigen Begegnungen und gegenseitigen Ablenkungen von ihren Bewegungsrichtungen verlaufen trotz der großen Geschwindigkeit der Moleküle ihre Bahnen nur auf kurze Strecken hin in derselben geraden Linie. Auf dem häufigen Zusammenstoßen der Moleküle beruht auch die bei der Geschwindigkeit der Bewegung so überraschende Langsamkeit, mit welcher sich zwei in Berührung gebrachte Gase mischen, indem die von den einzelnen Molekülen in derselben Richtung zurückgelegten Wege nur außerordentlich kurz sind. Es widerlegt sich auf gleiche Weise der Einwand von Buys-Ballot (*Pogg.* 103, 250), daß sich Gerüche noch viel schneller verbreiten, Dampfwolken in der Luft sich viel schneller vertheilen müßten, als dieß wirklich der Fall ist. Man hat nach R. Clausius (*Pogg.* 105, 239 ff.; vergl. auch J. Tyndall, *die Wärme betrachtet als eine Art der Bewegung*, deutsche Ausgabe 1867 durch H. Helmholtz und G. Wiedemann, S. 81) zu bedenken, daß sich die riechenden Theilchen oder Dampftheilchen ihren Weg durch eine Menge von nach allen Richtungen sich bewegenden Lufttheilchen zu bahnen haben, mit denen sie fortwährend zusammenstoßen, so daß der durchschnittliche Weg, den ein solches Theilchen durchfliegen kann, ohne auf ein Lufttheilchen zu stoßen, außerordentlich klein, mithin die Verbreitung von Gerüchen und die Vertheilung von Dampfwolken in der Luft ungemein verzögert wird (vergl. S. 250).

Eine Folge dieser fortwährenden raschen Bewegung der einzelnen Gasmoleküle ist die *Diffusion der Gase*, die gleichmäßige Vertheilung verschiedener in Berührung befindlicher Gase untereinander, welche nach den nachher zu erörternden Gesetzen und unter den näher zu beschreibenden Erscheinungen verläuft.

Nach der mechanischen Gastheorie geht dieselbe Art der Bewegung vor sich in ruhiger Luft wie in den gegeneinander diffundirenden verschiedenen Gasen, und der einzige Unterschied liegt darin, daß die Wanderung der Moleküle von einem Orte nach dem anderen leichter verfolgt werden kann, wenn sie verschieden sind von denen, durch welche sie diffundiren. Es gibt kein Mittel, um eine ausgewählte Zahl von Luftmolekülen zu markiren, so daß man sie verfolgen kann, nachdem sie gegeneinander diffundirt; aber man kann ihnen einige Eigenschaften beilegen, durch welche man einen Beweis für ihre Diffusion erhält. Wenn z. B. eine horizontale Luftschicht sich horizontal bewegt, so werden die Moleküle, welche aus dieser Schicht in die darüber und darunter liegende diffundiren, ihre horizontale Bewegung mitführen und so der benachbarten Schicht eine Bewegung mitzutheilen streben, während die Moleküle, welche aus der be-

nachbarten Schicht in die sich bewegende hineindiffundiren, diese zur Ruhe zu bringen streben. Die Wirkung der Schichten auf einander ist ähnlich der zweier rauher Flächen, von denen die eine über die andere gleitet und sie reibt. Reibung nennt man diese Wirkung bei festen Körpern, bei Flüssigkeiten nennt man sie innere Reibung oder Viscosität. In der That ist es nur eine andere Art von Diffusion, eine seitliche Diffusion des Moments, und die relativen Werthe der *Reibung verschiedener Gase* können abgeleitet werden aus Beobachtungen über Diffusion der Materie durch lange, enge Röhren nämlich über die sogenannte Transpiration der Gase (vergl. S. 265), während die absoluten sich ergeben aus Versuchen über das Oscilliren von Scheiben in Gasen (vergl. S. 266).

Ein anderer Weg, die Diffusion der Moleküle in der ruhigen Luft zu verfolgen, besteht darin, die obere Luftschicht in einem Gefäße zu erwärmen und das Verhältniß zu beobachten, in welchem diese Wärme den tieferen Schichten mitgetheilt wird. In der That ist dieß eine dritte Art von Diffusion, diejenige der Energie, und das Verhältniß, in welchem sie stattfinden muß, war berechnet worden, bevor directe bestätigende Versuche über die *Wärmeleitungsfähigkeit verschiedener Gase* angestellt worden waren (vergl. S. 268).

Alle drei Arten der Diffusion, die Diffusion der Materie, die Diffusion des Momentes (Reibung) und die Diffusion der Energie (Wärmeleitung) werden durch die Bewegung der Moleküle ausgeführt. Je größer die Geschwindigkeit der Moleküle ist und je weiter sie wandern, bevor ihre Bahnen durch Collisionen mit anderen Molekülen geändert werden, desto schneller wird die Diffusion sein. Da man bereits die Geschwindigkeit der Moleküle kennt (vergl. S. 248), so ließ sich aus LOSCHMIDT's (vergl. S. 253) Versuchen über die Diffusion bestimmen, wie weit im Durchschnitt ein Molekül wandert, ohne an ein anderes zu stoßen, der „mittlere Weg" zwischen zwei Zusammenstößen ableiten und dann auch die Anzahl der Zusammenstöße berechnen, welche jedes Molekül in einer Secunde erfährt. Folgende Zusammenstellung enthält die betreffenden Werthe für einige Gase. CLERK-MAXWELL (*der Naturforscher* 1873, 419, 421). Bei dieser Gelegenheit sei hervorgehoben, daß MAXWELL unter mittlerer Geschwindigkeit das arithmetische Mittel der verschiedenen Molekulargeschwindigkeiten versteht, während CLAUSIUS (vergl. S. 248) die der mittleren lebendigen Kraft der Moleküle entsprechende Geschwindigkeit als die mittlere bezeichnet.

	Wasserstoff.	Sauerstoff.	Kohlenoxyd.	Kohlensäure.
Mittlerer Weg in $\frac{1}{10000000}$ mm	965	560	482	379
Anzahl der Stöße, Millionen in 1 Sec.	17750	7646	9489	9720

Auch J. STEFAN (*Wien. Akad. Ber.* 1872 (2. Abth.), 65, 332, 334, 336) hat die mittlere Weglänge verschiedener Gase berechnet. Die gefundenen Werthe sind, je nachdem Reibungsversuche von MAXWELL, Transpirationsversuche von GRAHAM (vergl. S. 264 u. 267) oder die Diffusionscoëfficienten als Ausgangspunkt dienen, unter einander und von den vorstehenden etwas abweichend, wie denn die Bestimmungen der mittleren Weglängen noch keinen hohen Grad von Sicherheit besitzen.

Durch Verdünnung der Gase, welche ja in einer Vergrößerung der mittleren Entfernung der Gasmoleküle besteht, wird der mittlere Weg zwischen zwei Zusammenstößen größer und damit die Beweglichkeit der einzelnen Moleküle erhöht. Hieraus erklären sich einige, sonst auffallende, Beobachtungen bei der Verbrennung unter verschiedenem Luftdruck. Nach FRANKLAND (*Ann. Pharm.* 111, 124; *J. B.* 1859, 736) verloren Stearinkerzen in gleicher Zeit ebenso viel an Gewicht auf dem Gipfel des Montblanc wie in dem Thal von Chamouny, wobei der Procentgehalt der Luft an Sauerstoff und an Kohlensäure an beiden Orten sich als derselbe erwies. FRANKLAND (*J. B.* 1860, 107). Aus diesen wie aus weiteren bei der Verbrennung von Kerzen, Leuchtgas u. s. w. in künstlich verdünnter Luft gemachten Beobachtungen von FRANKLAND (*Pogg.* 105, 296; *J. B.* 1861, 89) ergiebt sich das Resultat, daß der Gang der Verbrennung von Kerzen und anderen ähnlichen Brennstoffen, deren Flammen auf der Verflüchtigung und Erglühung brennbarer Theile in Berührung mit atmosphärischer Luft beruhen, nicht wahrnehmbar durch den Druck des die Verbrennung unterhaltenden Mediums geändert wird. FRANKLAND erklärt dieses Verhalten durch die bei geringerem Druck erhöhte Beweglichkeit der Gase und das vergrößerte Volum der Flamme (welch letzteres auch nur eine Folge der erhöhten Beweglichkeit der Gase sein wird). Nach der Theorie der molekularen Stöße ergiebt sich die erhöhte Beweglichkeit der Gase bei geringerem Druck als eine nothwendige Folge des geringeren Abstandes der Gasmoleküle, indem dieselben nach allen Richtungen unregelmäßig durch einander fliegend, sich bei größerem Abstand weniger häufig durch gegenseitiges Aneinanderstoßen in ihrer fortschreitenden Bewegung stören. Es können dadurch mit verhältnißmäßiger Leichtigkeit die Sauerstofftheilchen in die Flamme eindringen. J. TYNDALL (*die Wärme betrachtet als eine Art der Bewegung*, deutsche Ausgabe 1867, 65).

Was nun zunächst die *Gesetze der Gasdiffusion* anlangt, nach welchen unter Zugrundelegung der mechanischen Gastheorie die Vermischung der Gase erfolgen muß und nach den vorliegenden zahlreichen und verschiedenartigen Beobachtungen wirklich erfolgt, so hat, nachdem mit diesem Gegenstand schon früher MAXWELL (vergl. bezüglich der Literatur S. 23), CLAUSIUS u. A. sich beschäftigt hatten, neuerdings J. STEFAN (*Wien. Akad. Ber.* 1871 [2. Abth.], 63, 63 bis 124; 1872 [2. Abth.], 65, 323 bis 363; *J. B.* 1871, 51; 1872, 42) die Aufstellung der Gleichungen für das Gleichgewicht und die Bewegung von Gasgemengen, die Anwendung dieser Gleichungen zur Berechnung der Erscheinungen der Gasdiffusion und die Prüfung derselben durch den Vergleich zwischen Rechnung und Versuch zum Gegenstand umfassender Untersuchungen gemacht. Aus dem Satze: in einem Gemenge wird jedes einzelne Gas so gedrückt wie es selber drückt, werden die Gleichungen des Gleichgewichts für die einzelnen Bestandtheile eines Gasgemenges abgeleitet; und aus dem ferneren zur Ergänzung angenommenen Satze: in einem Gemenge erfährt jedes einzelne Theilchen eines Gases, wenn es sich bewegt, von jedem anderen Gase einen Widerstand proportional der Dichte dieses Gases und der relativen Geschwindigkeit beider, werden die Gleichungen für die Bewegung eines Gemenges

von zwei und mehr Gasen abgeleitet. Ferner werden die für ein Gemenge von zwei Gasen geltenden Gleichungen in derselben Weise, wie es schon von MAXWELL geschehen, auf die Berechnung der *freien Mengung* zweier in ein Rohr eingeschlossener Gase angewendet. Dabei führt die Theorie für die Abhängigkeit des dem Wärmeleitungsvermögen entsprechenden Diffusionscoëfficienten von Temperatur, Druck und den Dichten der Gase zu denselben Gesetzen, welche schon von LOSCHMIDT (vergl. S. 253) auf experimentellem Weg gefunden worden sind. Weiter werden die für ein Gemenge von drei Gasen geltenden Gleichungen angewendet zur Berechnung der Mengung zweier Gase, denen ein drittes gleichmäßig beigemischt ist, und die von der Theorie vorausgesagten Erscheinungen sind durch die Versuche von WRETSCHKO (vergl. S. 256) bestätigt worden, wie gleichfalls die Berechnung der Erscheinungen der Diffusion in einem Gemenge von drei und mehr Gasen. Auch von BENIGAR ausgeführte Versuche über die Diffusion eines Gemenges von zwei Gasen in ein einfaches drittes berechnen sich mit demselben der Theorie günstigen Erfolg. Schließlich werden die Gleichungen für die Bewegung von Gasgemengen angewendet auf die Theorie der *Diffusion der Gase durch poröse Wände*, indem der poröse Körper als ein unbewegliches Gas eingeführt wird. Für den einfachen Durchgang eines Gases durch eine Wand folgt das von BUNSEN (*Gasometrische Methoden, Braunschweig* 1857, 209; *J. B.* 1857, 9) aufgestellte Gesetz, daß die austretende Gasmenge dem Ueberdruck proportional ist. Für den Diffusionscoëfficienten ergiebt sich analog dem für zwei Gase gefundenen Gesetz das der reciproken Quadratwurzel aus der Dichte des Gases. Es wird zugleich auf die Abänderung hingewiesen, welche dieses Gesetz erleiden muß, wenn die Wand Gase zu absorbiren vermag. Für den Fall der entgegengesetzten Bewegung zweier Gase durch ein Diaphragma weicht die Theorie von der BUNSEN'schen (vergl. S. 261) ab. Es folgt auch aus ihr das GRAHAM'sche (vergl. S. 260) Gesetz des constanten Verhältnisses der ausgetauschten Gasmengen; doch ergeben sich die absoluten Mengen bei demselben Ueberdrucke kleiner als beim einfachen Durchgang und nicht bloß von den Differenzen, sondern auch von den absoluten Werthen der Drucke abhängig. Es wird nachgewiesen, daß der Widerstand, welchen das Diaphragma der Bewegung der Gase entgegensetzt, von derselben Ordnung ist wie jener, mit dem sich die bewegten Gase gegenseitig verzögern, oder jener, welcher aus der Beimengung eines dritten Gases zu den zwei diffundirenden entspringt.

Hinsichtlich der *Beobachtungen über Gasdiffusion* hat man schon früh bemerkt, daß alle Gase, soweit sie unter den gegebenen Umständen keine chemische Verbindung mit einander eingehen, sich auch bei vollkommener äußerer Ruhe und bei sehr verschiedenem spec. Gewicht durch einander vertheilen, bis ein gleichförmiges Gemenge entstanden ist. DALTON (*Phil. Mag.* 24, 8); BERTHOLLET (*Mém. d'Arcuel* 2, 463). Nach Versuchen von GRAHAM entweichen die Gase aus einem horizontal liegenden, mittelst einer knieförmig gebogenen Röhre so mit der äußeren Luft communicirenden Cylinder, daß die Röhre nach unten steht, wenn das Gas leichter, nach oben, wenn es schwerer als die Luft ist, um so schneller und werden durch Luft ersetzt, je leichter sie sind, und verhält sich ihre Verbreitungsfähigkeit oder Diffusibilität wahrscheinlich umgekehrt wie

die Quadratwurzel ihres spec. Gewichts. Enthält der Cylinder ein Gemenge von zwei Gasen, so entweicht daraus das diffusiblere in stärkerem Verhältniß in die Luft, als wenn es sich allein im Cylinder befände, und das weniger diffusible in schwächerem. Ebenso verbreitet sich aus einer Mischung gleicher Volume von Wasserstoff und ölbildendem Gas in darunter befindliche Kohlensäure der Wasserstoff seiner viel größeren Leichtigkeit ungeachtet doch mehrfach so rasch als das ölbildende Gas. GRAHAM (*Quart. J. of Sc.* 6, 74; auch *Schw.* 57, 215). Auf dieselbe Weise verhalten sich auch die Dämpfe unter sich und gegen die permanenten Gase. Haben sich einmal verschiedene Gase gleichförmig durch einander vertheilt, so trennen sie sich nicht mehr ihrem verschiedenen spec. Gewichte gemäß bei noch so langer Ruhe, wie schon PRIESTLEY zeigte.

Ueber *freie Diffusion* von Gasen, d. h. über Diffusion von Gasen in einander ohne poröse Scheidewände liegen außer eben erwähnten und ferneren eine besondere Genauigkeit nicht beanspruchenden Versuchen von GRAHAM (*Phil. Mag.* 1863 [4], 26, 433); *J. B.* 1863, 22) mit den Combinationen Luft-Kohlensäure und Wasserstoff-Luft, bei deren Beginn das spec. leichtere Gas über das spec. schwerere geschichtet war, um Strömungen zu vermeiden, jetzt umfassendere Versuchsreihen vor von J. LOSCHMIDT (*Wien. Akad. Ber.* 1870 [2. Abth.], 61, 367 bis 380; 62, 468 bis 478; im Ausz. *J. B.* 1870, 58) mit Luft und Kohlensäure, Wasserstoff und Kohlensäure, Wasserstoff und Sauerstoff, Kohlensäure und Sauerstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd, Kohlensäure und Sumpfgas, Kohlensäure und Stickoxydul, schwefliger Säure und Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sauerstoff, Kohlenoxyd und Wasserstoff bei Temperaturen zwischen -21^0 und $+21^0$. Von der Art der Ausführung dieser Versuche mögen folgende Andeutungen eine Vorstellung geben. Ein Glasrohr von 975 mm Länge und 26 mm Durchmesser war an beiden Enden durch Spiegelplatten geschlossen, in welche GEISSLER'sche Glashähne eingekittet waren. In der Mitte war es durchschnitten und beide Hälften in zwei durch untergelegte Metallplatten verstärkte Spiegelglastafeln eingelassen, zwischen denen sich ein Schieber aus dünnem Stahlblech, welcher die beiden Rohrhälften von einander gasdicht absperren konnte, mittels eines Schraubengewindes hin- und herführen ließ. Die beiden Röhrenhälften wurden erst mit Quecksilber, dann mit den betreffenden Gasen gefüllt, der Apparat vertikal gestellt, der Schieber geöffnet, nach 1/2 bis 1 Stunde wieder geschlossen und das Gasgemenge aus jeder Röhrenhälfte analysirt. Die Fehlerquellen waren durch Vorversuche ermittelt worden. Die für Berechnung der Constanten k benutzte, den Dimensionen des gebrauchten Apparats angepaßte Gleichung hat folgende Gestalt:

$$k = \frac{0{\cdot}2217814\,(\log \text{Summe} - \log \text{Diff.}) - 0{\cdot}02022862 + 0{\cdot}05743\left(\frac{\text{Diff.}}{\text{Summe}}\right)^3}{\text{Zeit in Stunden}},$$

worin Differenz und Summe sich auf den Gehalt der beiden Rohrhälften an jenem der beiden Gase beziehen, das man als Grundlage nimmt.

Die nachfolgende Zusammenstellung giebt für die verschiedenen Combinationen von Gasen, von welchen das spec. leichtere ursprünglich über das schwerere geschichtet war, die Mittelwerthe k der aus den einzelnen Versuchen in obiger Weise berechneten Diffusionsconstanten bei den jeweiligen Temperaturen, d. h. die Geschwindigkeit, mit welcher sich die beiden Gase mengen.

Kohlensäure-Luft.							
Diffusionszeit: 1 St.	1 St.	1 St.	1 St.	1/2 u. 1 St.	1 St.	1/2 St.	2/5 St.
Temperatur: 17·8°	17·3°	16·6°	16·5°	0°	—21°	15·2°	15·7°
Diffusionsconstante k: 0·059512	0·059278	0·058257	0·059816	0·050335	0·043618	0·1214882	0·145383
Druck: 759·28 mm	742·20 mm	751·76 mm	741·54 mm	752·50 u. 762 mm	750·40 mm	364 mm	309 mm

Kohlensäure-Wasserstoff.			
Diffusionszeit: 1/2 St.	1/2 St.	1/2 St.	1/2 St.
Temperatur: 13·2°	12·3°	0°	15·4°
Diffusionsconstante k: 0·221134	0·220508	0·200250	0·330615
Druck: 757·92 mm	756·50 mm	757·10 mm	510 mm

Wasserstoff-Sauerstoff.					
Diffusionszeit: 3/4 St.	1/2 St.	1/2 St.	1/2 St.	1/2 St.	1/2 St.
Temperatur: 13°	11·3°	10°	0°	—21°	15·8°
Diffusionsconstante k: 0·296608	0·285149	0·282698	0·254930	0·226876	0·4217287
Druck: 744·60 mm	747·40 mm	752 mm	741 mm	754·50 u. 742·16 mm	512 mm

Kohlensäure-Sauerstoff.	
Diffusionszeit: 1 St.	1 St.
Temperatur: 13·8°	14°
Diffusionsconstante k: 0·0562820	0·05642
Druck: 756·5 mm	760·1

Kohlensäure-Kohlenoxyd.	Diffusionszeit: 1 St.	1 St.	1 St.
	Temperatur: 8·5°	20·2°	20°
	Diffusionsconstante k: 0·055250	0·060046	0·0570219
	Druck: 751·70 mm	747 mm	755·80 mm

Kohlensäure-Stickoxydul.	Diffusionszeit: 5/4 St.	1 1/2 St.
	Temperatur: 14·8°	20°
	Diffusionsconstante k: 0·0405681	0·0403579
	Druck: 742·20 mm	757 mm

Kohlenoxyd-Sauerstoff.	Diffusionszeit: 3/4 St.	5/4 St.	1 1/2 St.
	Temperatur: 21°	20·5[1]	20·4°
	Diffusionsconstante k: 0·0772612	0·0773018	0·07353842
	Druck: 746·30 mm	750·20 mm	754·70 mm

Kohlensäure-Sumpfgas.	Diffusionszeit: 3/4 St.	3/4 St.
	Temperatur: 12·7°	13°
	Diffusionsconstante k: 0·063895	0·062677
	Druck: 749·80 mm	753·40 mm

Schweflige Säure-Wasserstoff.	Diffusionszeit: 3/4 St.	3/4 St.
	Temperatur: 12·5°	12·3°
	Diffusionsconstante k: 0·190896	0·189538
	Druck: 755·60 mm	754·50 mm

Kohlenoxyd-Wasserstoff.	Diffusionszeit: 1/2 St.	1/2 St.
	Temperatur: 19·5°	19·2°
	Diffusionsconstante k: 0·2738877	0·26053228
	Druck: 753·5 mm	755·3 mm

Vorstehende *Diffusionsconstanten* k bei den verschiedenen Gascombinationen, d. h. die Geschwindigkeit, mit welcher sich zwei Gase mengen, ist angenähert umgekehrt proportional den Quadratwurzeln aus den Molekulargewichten, insofern als die nach der Formel $k_1 = \frac{k_0}{\sqrt{m_1 m_2}}$ berechneten Werthe von k_1 einander ziemlich nahe kommen (vergl. die nachfolgende Tabelle). Eine vollkommene Uebereinstimmung ist gar nicht zu erwarten, da ja in k_1 noch der gesammte Einfluß des Volums und der Form der Gasmoleküle sowie derjenige der Natur ihrer constituirenden Bestandtheile stecken müsse. Die Diffusionsconstante k ist ferner dem Quadrat der absoluten Temperatur proportional, welches theoretisch ganz unerwartete Gesetz bereits MAXWELL bei seinen Versuchen über die innere Reibung der Gase gefunden habe. Ferner steht die Diffusionsconstante im umgekehrten Verhältniß des Gasdrucks, welcher Zusammenhang bereits auf theoretischem Weg von MAXWELL (*Phil. Mag.* 1866, [4] 32) nachgewiesen wurde. Es ist also $k = k_0 \frac{T^2}{p}$. Wenn man mit dem sonach sich ergebenden Ausdruck $k = \frac{k_1 T^2}{p\sqrt{m_1 m_2}}$ das GAY-LUSSAC-MARIOTTE'sche Gesetz in der ihm von der neueren Gastheorie gegebenen Gestalt $^3/_2\, pv = \frac{mu^2}{2}$, sowie den für die absolute Temperatur gefundenen Ausdruck $T = \beta \frac{mu^2}{2}$ verbindet, so gelangt man zu der bemerkenswerthen Formel $k = e \frac{u_1 u_2}{N}$, worin u_1 und u_2 die mittleren Geschwindigkeiten der Moleküle in beiden Gasen, N die Anzahl der Moleküle in der Volumeinheit und e einen constanten Factor bedeutet.

Beifolgende Tabelle enthält die Zusammenstellung aller aus den Versuchen berechneten und auf die Temperatur des Eispunkts und den Druck von 760 mm reducirten mittleren Werthe von k_0 nebst den Werthen von $k_1 = \frac{k_0}{\sqrt{m_1 m_2}}$:

Gascombination.	k^0	k^1
1. Kohlensäure-Luft.	0·05123	1·825
2. Kohlensäure-Wasserstoff.	0·2001	1·877
3. Sauerstoff-Wasserstoff.	0·2598	2·079
4. Kohlensäure-Sauerstoff.	0·05074	1·904
5. Kohlensäure-Kohlenoxyd.	0·05060	1·776
6. Kohlensäure-Sumpfgas.	0·05708	1·514
7. Kohlensäure-Stickoxydul.	0·03539	1·557
8. Schweflige Säure-Wasserstoff.	0·1728	1·955
9. Kohlenoxyd-Sauerstoff.	0·06488	1·942
10. Kohlenoxyd-Wasserstoff.	0·2312	1·730

Die Versuche über freie Diffusion sind von A. WRETSCHKO (*Wien. Akad. Ber.* 1870, [2. Abth.] 62, 575; im Ausz. *J. B.* 1870, 60) auch auf *Gasgemenge* ausgedehnt worden. Der untersuchte Fall war folgender. In der einen Rohrhälfte befindet sich das Gas A, in der anderen das Gas B, und beiden

ist in gleichen Volumprocenten ein drittes Gas *C* beigemengt. Zur Herstellung der mannigfaltigen Gasmischungen für die ausgeführten zahlreichen Versuche wurden Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlensäure angewandt. Eine Vergleichung der erhaltenen Diffusionsgeschwindigkeiten mit den von Loschmidt erhaltenen Werthen ergab folgende Sätze: 1) Ist das Gas *C* eines der Gase *A* und *B*, so wird die Diffusionsgeschwindigkeit der Gase *A* und *B* durch Beimengung des dritten Gases *C* nicht geändert. 2) Ist das Gas *C* von den Gasen *A* und *B* verschieden, so wird a) durch das dritte Gas die Diffusionsgeschwindigkeit von *A* und *B* um so mehr geändert, je mehr vom Gase *C* in jeder Rohrhälfte vorhanden ist, und zwar wird dieselbe α) für die Gase *A* und *B* größer, wenn das Gas *C* specifisch leichter ist als jedes der Gase *A* und *B*, β) sie wird kleiner, wenn *C* specifisch schwerer ist als *A* und *B*, endlich γ) für ein Gas größer, für's andere kleiner, wenn *C* bezüglich seines specifischen Gewichtes zwischen *A* und *B* liegt; b) während vor der Diffusion vom Gase *C* in jeder Rohrhälfte gleich viel vorhanden war, ist während der Diffusion dieß nicht mehr der Fall, sondern befindet sich davon in der oberen, das specifisch leichtere der beiden Gase *A* und *B* enthaltenden Rohrhälfte ein plus. — Zu diesen Sätzen war J. Stefan (*Sitzungsber. d. Wien. Akad.* 1870, S. 367; *Wien. Akad. Ber.* 1871 [2. Abth.], 63, 63 bis 124; *J. B.* 1871, 53. Vergl. auch S. 251) auf theoretischem Wege mit Benutzung der Ergebnisse über die Diffusion je zweier einfachen Gase gelangt. Die beiden ersten 1) und 2 a) lassen sich überall äußerst scharf erkennen; das Gesetz 2 b) ist in den Versuchen, wo die specifischen Gewichte von *A* und *B* sehr stark verschieden waren, ebenfalls sehr deutlich ausgedrückt, weniger jedoch bei den Versuchen, wo *A* und *B* wenig verschieden waren, weßhalb auch für diese Combination die meisten Versuche gemacht werden mußten.

Ueber freie Interdiffusion der Gase hatte auch H. Hildebrandsson (*N. Arch. ph. nat.* 34, 94; *J. B.* 1869, 76) Beobachtungen gemacht durch Versuche über die Fortbewegung des *Schwefelwasserstoffs* durch verschiedene Gase. Ein mit Schwefelwasserstoff gefüllter Ballon wurde in Verbindung gesetzt mit einer von trockner Luft oder einem andern Gas erfüllten Röhre, in welcher ein Papierstreifen mit durch Bleilösung erzeugten Theilstrichen die Ausbreitung des Schwefelwasserstoffs anzeigte. Aus denselben ergaben sich folgende Schlüsse: 1) Ein Gas verbreitet sich durch ein anderes mit derselben Geschwindigkeit nach allen Richtungen; 2) die Geschwindigkeit nimmt ab mit der Entfernung von der Oeffnung, so daß die Zeit t und der durchlaufene Abstand x in der durch die parabolische Gleichung $x^2 = at$ ausgedrückten Beziehung stehen; 3) der Coëfficient a wächst mit dem Durchmesser des Rohres und scheint demselben proportional zu sein; 4) der Coëfficient a ändert sich mit den verschiedenen im Rohr enthaltenen Gasen, er ist größer für ein weniger dichtes Gas und umgekehrt.

Bezüglich des Durchgangs von Gasen durch enge Oeffnungen hat Graham (*Pogg.* 120, *J. B.* 1863, 19, 21) dreierlei Weisen unterschieden. Das Durchdringen durch eine feine Oeffnung in dünner Wand wird als *Effusion*, durch Capillarröhren als *Transpiration*, durch in einer dickeren Schicht enthaltene Poren von großer Feinheit als *Diffusion* bezeichnet. Denkt man sich die Querschnitte eines Systems von Capillarröhren unendlich verengert, so daß es die Structur eines fein porösen Körpers annimmt, so wird die Transpiration aufgehoben und an ihre Stelle tritt die Diffusion. Effusion und Transpiration betrachtet Graham als eine Bewegung von Gasmassen, Diffusion als eine Bewegung der Gasmoleküle. Den Durchgang eines Gases durch eine poröse Scheidewand in das Vacuum bezeichnet derselbe als Diffusion in einer Richtung oder *einfache Diffusion*, die gewöhnliche, bei welcher zwei verschiedene Gase sich in entgegengesetzten Richtungen bewegen, als doppelte, zusammengesetzte oder reciproke Diffusion oder auch als *Interdiffusion*.

GRAHAM (*Pogg.* 1863, 120, 421; *J. B.* 1863, 21) fand die Zeiten, in welchen gleiche Volume verschiedener Gase durch eine 0·5 mm dicke Graphitplatte (vergl. S. 261) in das Vacuum strömen, der Quadratwurzel aus der Dichte proportional, wobei übrigens die Schnelligkeit des Durchgangs zu dem Druck in geradem Verhältniß steht. Unter dem Druck von 100 mm. Quecksilberhöhe standen die Diffusionszeiten gleicher Volume in folgendem Verhältniß:

	Diffusionszeiten.	$\sqrt{\text{der Dichte}}$ (Sauerstoff = 1)
Sauerstoff	1	1
Kohlensäure	1·1886	1·1760
Wasserstoff	0·2472	0·2502.

Nahezu dieselben Zahlen, 3·754 Vol. Wasserstoff : 1 Vol. Luft, gab eine 2·2 mm dicke Biscuitplatte. Für eine 12 mm dicke Gypsplatte verhielten sich die in gleichen Zeiten durchgehenden Volume Luft und Wasserstoff wie 1 : 2·891, es wichen also die beobachteten Diffusionszeiten sehr erheblich von den berechneten ab. GRAHAM erklärt dieß durch eine unter dem Einfluß des Drucks neben der Diffusion stattfindende Transpiration (vergl. S. 264), so daß der Durchgang durch Stuck ein gemischtes Resultat ist und das Durchgangsvolum durch Stuck 2·891 zwischen dem Transpirationsvolum 2·04 und dem Diffusionsvolum 3·8 des Wasserstoffs im Verhältniß zu Luft liegt.

Die Mengung der Gase erfolgt auch wenn sie durch einen porösen Körper von einander getrennt sind. Bei diesem verwickelten Falle der *Interdiffusion durch poröse Scheidewände* kommt außer der verschiedenen Diffusibilität der Gase zugleich in Betracht 1) die Feinheit der Poren, welche vielleicht das Durchdringen des einen Gases leichter gestattet als des anderen; 2) die verschieden große Adhäsion, welche die Scheidewand gegen die verschiedenen Gase äußert, vermöge welcher das adhärirendere Gas leichter die Scheidewand durchdringt und an der entgegengesetzten Fläche angelangt sich mit dem anderen Gase mengt; 3) auch die verschieden große Anziehung z. B. des Wassers in der feuchten Blase gegen die Gase, wodurch die letzteren verschieden leicht absorbirt und zum anderen Gase übergeführt werden.

Zu den Substanzen, durch welche hindurch ein Vermengen der Gase stattfinden kann, gehören Irdenzeug, unglasirter Thon (WEDGWOOD), Biscuit, Gyps, Kautschuk, Graphit, glühende Metalle, thierische Häute.

Unglasirter Thon. Entwickelt man ein Gas aus irdenen Retorten oder leitet es durch irdene Röhren, so entweicht ein Theil desselben durch die Poren und wird durch von außen eindringende Luft oder wenn sich die irdenen Gegenstände im Feuer befinden, durch Stickstoff und Kohlensäure oder andere Feuergase ersetzt. Wie irdene Gefäße verhalten sich auch Gefäße von *Kreide* oder weißem *Marmor*. PRIESTLEY (*Exper. and Observ.* 3, 29). So z. B. erhielt man beim Glühen von Braunstein in einer Wedgwood-Retorte und gesondertes Auffangen des entwickelten Gases zu verschiedenen auf einander folgenden Zeiten Antheile, von denen keiner auch nur bis zu 50 Proc. Sauerstoff, dagegen im übrigen eingedrungenen Stickstoff und Kohlensäure enthielt. PFAFF (*Schw.* 18, 80). Aus dieser Mengung der Gase durch Irdenzeug hindurch erklären sich die unrichtigen Ergebnisse älterer Versuche, nach welchen z. B. Wasserdampf beim Durchleiten durch glühende Röhren in Stickstoff verwandelt werden sollte.

Gyps. Gießt man nach Versuchen von Graham (*Phil. Mag.* 2, 175, 269, 351; im Ausz. *Pogg.* 28, 331, desgl. in seinem *Lehrb. der Chemie* 1, 83. Thomson's Bemerkungen hierüber *Phil. Mag.* 4, 321) das eine Ende einer Röhre mit *Gypsbrei* aus, füllt sie nach dem Erhärten und Trocknen desselben mit einem Gase, sperrt das untere Ende mit Quecksilber und setzt das obere der Luft aus, oder einem anderen unter einer Glocke befindlichen Gas, so dringt das innere Gas heraus und das äußere hinein. Auch durch biegsamen *Dolomit*, durch *Steinkohle*, durch *Holz* und durch trocknen *Kork* erfolgt die Diffusion, jedoch durch letzteren sehr langsam. — Nach Ch. Matteucci (*J. B.* 1863, 23) diffundiren Wasserstoff und Kohlensäure nur langsam durch mit Wasser getränkte Gypsröhren in Luft.

Kautschuk. Eine Kautschukplatte, über die weite Mündung einer mit Wasserstoff gefüllten Flasche gebunden und der Luft dargeboten, wird bald einwärts gedrückt bis zum Platzen. Enthält umgekehrt die Flasche Luft und befindet sie sich in einem mit Wasserstoff gefüllten Raum, so erfolgt auch umgekehrt das Aufblähen und Platzen nach außen. In ähnlicher Weise ist der Kautschuk auch für andere Gase durchdringlich. Mitchell (*J. Roy. Inst.* 2, 101). Noch andere den Austausch der Gase durch Kautschuk erweisende Versuche von Mitchell sind erwähnt in *Pogg. Ann.* 1833, 28, 334 in der Anmerkung nach *J. Roy. Inst.* 4, 101 u. 5, 307.

Thierische Häute. Eine feuchte Harnblase oder Goldschlägerhaut verhält sich wie eine Federharzplatte. Mitchell. — Eine feuchte mit Steinkohlengas oder Luft zu 2/3 gefüllte Harnblase schwillt in Kohlensäure auf und platzt endlich. Hierbei können sich gegen 40 Proc. Kohlensäure dem Steinkohlengas beimengen, während von diesem nur sehr wenig in die Kohlensäureatmosphäre austritt. Mithin absorbirt das Wasser der feuchten Blase Kohlensäure und haucht sie auf der inneren Seite wieder aus. Graham (*Quart. J. of Sc.* 6, 88; auch *Schw.* 57, 227; im Ausz. *Pogg.* 17, 347). — Eine Luft enthaltende ganz trockene Harnblase schwillt in Kohlensäure nicht an; eine mäßig feuchte stärker als eine ganz durchnäßte, denn je dünner die Wasserschicht ist, welche die Kohlensäure absorbirt, desto schneller gelangt diese auf die entgegengesetzte Fläche. Ist die Luft haltende Blase mit Weingeist befeuchtet, welcher die Kohlensäure noch reichlicher absorbirt als Wasser, so schwillt sie in Kohlensäure ebenso schnell, doch nicht schneller an, als die mit Wasser befeuchtete; doch verliert sie durch den Weingeist, welcher Zusammenschrumpfen bewirkt, bald ihre Fähigkeit, Gase durchzulassen. Einreiben von Anis- oder Olivenöl, welche keine Kohlensäure absorbiren, hindert das Aufschwellen der Blase. — Die Luft haltende feuchte Blase schwillt noch rascher in schwefliger Säure an als in Kohlensäure; ist sie in letzterer möglichst aufgeschwollen, so schwillt sie dann in schwefliger Säure noch mehr auf, während sie der Luft dargeboten wieder ihr ursprüngliches Volum annimmt. — Auch im Wasser, welches Kohlensäure absorbirt enthält, schwillt die lufthaltige Blase an, doch langsamer als im Kohlensäuregas. — Eine Schwimmblase schwillt unter obigen Umständen noch stärker an als eine Harnblase. Dagegen zeigt sich diese Erscheinung nicht bei dem Häutchen des Hühnereies und bei weißgegerbtem Schafleder, welch letzteres Luft und Kohlensäure gleich leicht hindurchläßt. Baumgartner (*Zeitschr. Ph. Math.* 8, 9). — Vorstehende Versuche zeigen, daß sich Gase in Blasen nicht unverändert aufbewahren lassen.

Spätere Versuche von Brimmeyr (*J. B.* 1857, 10) über die Diffusion verschiedener Gase durch gleichmäßig feucht gehaltene thierische Häute bestätigen, daß hierbei die Diffusionsgeschwindigkeit eines Gases außer von seiner relativen Dichtigkeitsdifferenz innerhalb und außerhalb des Diffusionsrohrs wesentlich auch von seinem Absorptionscoëfficienten für die die Membran benetzende Flüssigkeit abhängt, sofern das in größerer Menge absorbirte Gas auch in größerer Menge in dem anderen sich verbreitet. So geht von einem mit Kohlensäure gefüllten Gefäße, welches mit feuchter Blase verschlossen in einem mit Wasserstoff- oder Sauerstoffgas gefüllten sich befindet, mehr Kohlensäure zu dem anderen spec. leichteren Gas über als umgekehrt, während bei trockenen porösen Scheidewänden mehr von dem spec. leichteren Gas zu dem spec. schwereren diffundirt als umgekehrt.

Für die Gasdiffusion durch poröse Scheidewände hat V. v. Lang (*Wien. Akad. Ber.* 1870, [2. Abth.] 61, 288; *J. B.* 1870, 57) ein neues Untersuchungsverfahren

benutzt. Die Diffusionszelle wurde gebildet aus einer cylindrischen Thonzelle, wie solche zu den Bunsen'schen Elementen verwendet werden. Diese Zelle war durch eine mit Siegellack aufgekittete Messingplatte geschlossen. Auf eine Durchbohrung der letzteren war ein etwa 10 cm langes dünnes Messingrohr gelöthet, welches mit einem eine Mariotte'sche Flasche darstellenden Gasvolumeter verbunden war, um die durch Diffusion der Gase durch die Wand der Zelle hervorgebrachten Volumänderungen zu messen. Durch die Anstellung von Diffusionsversuchen mit Leuchtgas und Luft und mit Kohlensäure und Luft ergab sich mit sehr großer Wahrscheinlichkeit, daß die Volumvermehrung proportional dem Inhalte der Diffusionszelle ist. Mit dieser *Unabhängigkeit von der Oberfläche* der Diffusionszelle und alleinigen Abhängigkeit von der Dichte des angewandten Gases stimmt eine von Lang durch, nach seiner Ansicht freilich nicht ganz unbedenkliche, theoretische Betrachtungen erhaltene Formel.

Zur *Demonstration der Diffusionserscheinungen der Gase* in Vorlesungen kittet F. Wöhler (*Deutsche Ges. Ber.* 1871, 10; *J. B.* 1871, 193) auf den oberen Theil der Diffusionsröhre eine poröse Thonzelle, wie sie zu galvanischen Säulen dient. Selbst in ein Meter langen Röhren steigt nach dem Füllen derselben mit Wasserstoff aus dem untergesetzten Wassergefäße die Flüssigkeit beinahe bis zur Thonzelle. Stülpt man über letztere eine Glasglocke und verdrängt aus dieser die Luft mit Wasserstoffgas, so beobachtet man alsbald aus der untern Mündung der mit Luft gefüllten Glasröhre, welche in eine Wanne taucht, die zweckmäßig durch Indigo gefärbtes Wasser enthält, eine lebhafte Gasentwicklung, indem Wasserstoff in die Röhre diffundirt. Diese Gasentwicklung ist jedoch nur von kurzer Dauer, da sich bald ein Gleichgewichtszustand herstellt. Entfernt man in diesem Augenblick die Wasserstoffglocke, so erhebt sich sogleich eine blaue Flüssigkeitssäule in der Röhre, indem nun Diffusion des Wasserstoff- und Luftgemenges in reine Luft eintritt.

Durch umfassende Untersuchungen über die Doppeldiffusion oder *Interdiffusion der Gase durch poröse Scheidewände* ist Graham (*Phil. Mag.* [3] 2, 175, 269 u. 351; *Pogg.* 1833, 28, 331) zu folgendem Gesetz gelangt: Wenn zwei Gase, die keine chemische Wirkung auf einander ausüben, durch eine poröse Scheidewand getrennt sind, so dringen durch die letztere von jedem Gase Volume, welche sich umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus den Dichten der beiden Gase verhalten, vorausgesetzt daß der Druck der Gase auf beide Seiten der Scheidewand während des ganzen Vorgangs gleich groß erhalten wird. Für die betreffenden Versuche, bei welchen die mit den verschiedenen Gasen gefüllten Röhren außen von der freien atmosphärischen Luft umgeben waren, diente ein 0·1 bis 0·6 Zoll dicker Gypspflock als Scheidewand oder oberer Verschluß der Röhren von 6 bis 14 Zoll Länge und 1/2 Zoll innerem Durchmesser. Der gebrannte Gyps war mit Wasser angerührt in die Oeffnung der Röhre gebracht und nach dem Erhärten durch 24stündiges Liegen an der Luft oder durch Erhitzen auf 93° getrocknet worden. Als Sperrflüssigkeit wurde Wasser angewendet.

Nachfolgende Zusammenstellung vergleicht die Versuchsergebnisse mit den nach vorstehendem Gesetz berechneten Werthen:

Gase.	Spec. Gew. = *d*.	$\sqrt{\frac{1}{d}}$	Entwichenes Gasvolum für 1. Vol. eingetret. Luft.
Wasserstoff.	0·0694	3·7947	3·83
Kohlenwasserstoff.	0·555	1·3414	1·344
Oelbildendes Gas.	0·972	1·0140	1·0191
Kohlenoxyd.	0·972	1·0140	1·0149
Stickstoff.	0·972	1·0140	1·0143
Sauerstoff.	1·111	0·9487	0·9487
Schwefelwasserstoff.	1·1805	0·9204	0·95
Stickstoffoxydul.	1·527	0·8091	0·82
Kohlensäure.	1·527	0·8091	0·812
Schweflige Säure.	2·222	0·6708	0·68

Gegenüber Versuchen von R. Bunsen (*J. B.* 1857, 8), wonach der Austausch zweier Gase keineswegs genau in dem umgekehrten Verhältniß der Quadratwurzeln aus den respectiven spec. Gewichten erfolgt, macht Graham (*Pogg.* 1863, 120, 424 aus *Lond. R. Soc. Proc.* 12, 611) auf mögliche Fehlerquellen der Bunsen'schen Versuche aufmerksam, insbesondere auch auf den Einfluß des in den beträchtlichen Höhlungen der dicken Gypsplatte eingeschlossenen Gases. Er hebt hervor, daß die Wirkung einer *Graphitplatte* nicht mit solcher Unsicherheit verknüpft ist, da sie dünn ist und ihre Poren zu klein sind, als daß deren Volum in Rechnung gezogen zu werden brauche. Dieses vorzüglichere Material von künstlich comprimirtem Graphit des Hrn. Brockedon, wie er zu Bleistiften benutzt wird, wird in London in kleinen cubischen Massen von etwa 2 Quadratzoll Basis verkauft. Mittelst einer Stahlsäge läßt sich ein Cubus leicht in Blättchen von 1 oder 2 mm Dicke zerschneiden. Durch trocknes Reiben einer solchen Platte auf einem flachen Sandstein kann man ihre Dicke auf etwa 0·5 mm verringern. Man befestigt die Platten, welche bedeutende Festigkeit besitzen, mit Harzkitt auf das Röhrenende.

Bei einer Graphitplatte von 2 mm Dicke war die Zahl für Wasserstoff, als er in Luft eintrat, 3·876, und als er in Sauerstoff überging, 4·124 statt 4. Bei einer Graphitplatte von 1 mm Dicke war erstere Zahl 3·993 gegen Luft = 1. Bei einer Graphitplatte von 0·5 mm Dicke stieg dieselbe Zahl auf 3·984, 4·068 und 4·067. Eine ähnliche Abweichung von der theoretischen Zahl wurde beobachtet, wenn Wasserstoff in Sauerstoff oder Kohlensäure diffundirte statt in Luft. Alle diese Versuche wurden über Quecksilber und mit getrockneten Gasen angestellt. Die Zahlen stimmen am besten mit der Theorie, wenn die Graphitplatte (2 mm) dick ist und demgemäß die Diffusion langsam geschieht.

Nach Versuchen von L. Dufour (*N. Arch. phys. nat.* 45, 9; *J. B.* 1872, 43) zeigt sich bei der Diffusion verschiedener Gase durch poröse Scheidewände bei constant erhaltenem Druck an derjenigen Seite, wo das rascher diffundirende Gas eintritt, eine *Temperaturerhöhung*, und an derjenigen Seite, wo das diffundirende Gas aus der Wand austritt, eine *Temperaturerniedrigung*. Dufour glaubt, daß diese Temperaturänderung nicht in der ganzen Gasmasse, sondern nur auf der Oberfläche der porösen Scheidewand sich vollzieht, auf welcher einerseits eine Gascondensation und damit eine Wärmeentbindung, andererseits eine Gasexpansion und damit eine Wärmebindung statt habe. Auch geht nach Dufour's Beobachtungen die Diffusion zwischen trockner und feuchter Luft von der trocknen zur feuchten vor sich.

Theoretische Beobachtungen hatten C. Neumann (*Berichte der königlich sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften,* Sitzung vom 15. Februar 1872) gelegentlich darauf geführt, daß, wenn eine endliche Portion eines in einer unendlich langen (oder in sich selbst zurückkehrenden) Röhre eingeschlossenen Gases sich in einem anderen Dichtigkeitszustande befindet als das übrige Gas, eine an den beiden Enden dieser Portion künstlich erzeugte Temperaturdifferenz eine continuirliche Bewegung in dem ganzen unendlichen Gascylinder nach einer bestimmten Richtung hervorbringen muß und zwar im Sinne von der kalten zur warmen Endfläche durch das betrachtete endliche Stück, wenn sich das Gas in diesem in dem Zustande der Verdichtung befindet. Den Anforderungen dieser Theorie hat W. Feddersen (*Pogg.* 1873, 148, 302) durch das Experiment entsprochen und, indem er Platinschwamm oder Palladiumschwamm, oder Gyps, oder Kieselsäure, oder Magnesia usta als Scheidewand nahm, gefunden, daß es eine allgemeine Eigenschaft der porösen Körper zu sein scheine, sobald sie in die Form von Diaphragmen gebracht sind, die Gase in der Richtung von der kalten zur warmen Seite durch sich hindurch zu ziehen. Diese, entgegengesetzt der gewöhnlichen Diffusion, auch dann eintretende Diffusionserscheinung, wenn an beiden

Seiten des Diaphragmas dasselbe Gas unter demselben Druck sich befindet, belegt Feddersen mit dem Namen *Thermodiffusion*. Derselbe macht noch darauf aufmerksam, daß bei den vorerwähnten Versuchen von Dufour sich durch Diffusion eine Temperaturänderung zeige, bei den seinigen durch Temperaturänderung eine Diffusion und zwar letztere in dem Sinne, daß durch die Diffusion die stattfindende künstlich herbeigeführte Temperaturverschiedenheit, wenn man die von Dufour gefundenen Gesetze anwendet, durch den Vorgang selbst verringert wird.

Auch das *Verhalten der Gase zu colloïdalen Scheidewänden* hat Th. Graham (*Phil. Mag.* [4] 32, 401, 503; *J. B.* 1866, 43) untersucht. Er ging dabei von der Voraussetzung aus, daß die Gase im flüssigen Zustand, in welchem sie in Lösungen anzunehmen sind, auch die Flüssigkeitsdiffusion und Dialyse zeigen müssen und daß sie daher in diesem Zustand die Fähigkeit haben, weiche Colloïdalsubstanzen zu durchdringen, wie sie in der That im Respirationsproceß von der, an und für sich für Gase undurchdringlichen, thierischen Membran aufgenommen werden. Bei der Bestimmung der Durchdringbarkeit dünner Kautschukmembranen für verschiedene Gase gingen gleiche Volume der letzteren in den unter t gegebenen Zeiten durch und verhielten sich für gleiche Zeiten die durchgedrungenen Volume oder die Geschwindigkeiten V des Durchgangs wie die beigeschriebenen Werthe:

	Kohlensäure.	Wasserstoff.	Sauerstoff.	Sumpfgas.	Luft.	Kohlenoxyd.	Stickstoff.
t:	1	2·470	5·316	6·326	11·850	12·203	13·585
V:	13·585	5·500	2·556	2·148	1·149	1·113	1

Neuerdings hat über die *Temperaturänderung bei der Diffusion von Gasen* durch poröse Scheidewände L. Dufour (*N. Arch. phys. nat.* 1874, 49, 101 bis 133) weitere Untersuchungen mitgetheilt. Der Einfluß des trockenen oder feuchten Zustands der die poröse Scheidewand berührenden Gase ist durch folgende Sätze zusammengefaßt: 1) Wenn ein trockener Strom von Luft, Wasserstoff oder Leuchtgas die Wände eines porösen Gefäßes durchdringt oder ein Gefäß, welches Bruchstücke der porösen Substanz enthält, so entsteht eine Temperaturerniedrigung, welche nach und nach geringer wird und endlich verschwindet. 2) Wenn feuchte Ströme derselben Gase unter den nämlichen Bedingungen circuliren, so entsteht eine Erwärmung, welche auch sich vermindert und endlich aufhört. 3) Die Erwärmung wie die Erkaltung sind mehr oder weniger beträchtlich je nach dem vorherigen Zustand des porösen Gefäßes. Die größten Aenderungen entstehen, wenn ein trockener Strom auf einen feuchten, oder umgekehrt, folgt. 4) Diese Temperaturänderungen entstammen wahrscheinlich einer Absorption von Wasserdampf durch die poröse Substanz oder einer Entwicklung dieses Dampfs. — Versuche über Diffusion ohne Druckänderung führten zu folgenden Schlüssen: 5) Wenn Luft von der einen Seite und von der anderen Seite Wasserstoff oder Leuchtgas in Berührung sind mit der porösen Scheidewand, so ruft die entstehende Diffusion eine Temperaturänderung hervor, die aber für die eine und die andere Seite der Diffusionswand in verschiedenem Sinne erfolgt. 6) Es findet eine Temperaturerniedrigung statt auf derjenigen Seite, wo sich das dichtere Gas befindet, somit derjenigen Seite, an welcher der stärkere Strom anlangt. Auf der entgegengesetzten Seite findet eine Temperaturerhöhung statt. 7) Diese Temperaturänderungen sind festgestellt worden sowohl wenn die an der Diffusion Theil nehmenden Gase trocken als auch wenn sie mit Feuchtigkeit beladen waren. Wenn die Gase ohne vorgängige Austrocknung oder Befeuchtung angewandt werden, so erfolgt die erwähnte Temperaturänderung ebenfalls. Allein dann wirkt wahrscheinlich die Gegenwart von Wasserdampf. 8) Die Größe der Temperaturänderung bei der Diffusion ist verschieden je nach den verschiedenen Versuchsumständen. Sie erschien immer bedeutender bei lebhafterer Diffusion. 9) Von den beobachteten Thatsachen giebt eine passende Rechenschaft die Annahme, daß bei der Diffusion jeder Gasstrom

eine Erwärmung erzeugt auf der Seite, wo er in die poröse Wand eintritt, und eine Abkühlung auf derjenigen Seite, wo er austritt. Indem nun die Ströme eine verschiedene von ihrer Dichte abhängige Stärke besitzen, so ergiebt sich eine Erwärmung auf der einen Oberfläche der Diffusionsscheidewand und eine Abkühlung auf der anderen. — Die Diffusion mit Druckänderung zeigt folgende Erscheinungen: 10) Wenn die Endosmose eines leichteren Gases von einer Druckzunahme im porösen Gefäß begleitet ist, so ändert sich die Temperatur nur sehr wenig und vorwiegend im Sinne einer Zunahme. 11) Während des Fallens des Manometers nach Erlangung des höchsten Stands und während der Ausgleichung der Drucke fällt die Temperatur mehr oder weniger rasch um einen verhältnißmäßig bedeutenden Betrag. 12) Wenn die Exosmose eines leichteren Gases von einer Druckverminderung im porösen Gefäß begleitet ist, so ändert sich die Temperatur nur sehr wenig und vorwiegend im Sinne einer Abnahme. 13) Während des Steigens des Manometers nach Erlangung des niedersten Stands und während der Ausgleichung der Drucke steigt die Temperatur mehr oder weniger rasch um einen verhältnißmäßig bedeutenden Betrag. 14) Dieser Gang der Temperatur bei Druckänderung während der Diffusion erklärt sich passend durch die Annahme, daß die der Diffusion entstammende thermische Aenderung übereinstimmt mit den vorerwähnten Gesetzen und daß sie sich, wenn auch mit einer gewissen Verzögerung, hinzufügt zu der durch Zusammendrückung oder Verdünnung des das Thermometer umgebenden Gases hervorgerufenen Aenderung.

Weitere verschiedenartige Versuche von L. Dufour (*N. Arch. phys. nat.* 1874, 49, 316 bis 337) zeigen, daß bei der Diffusion von zwei Luftmengen von verschiedenem Feuchtigkeitsgrad durch eine poröse Scheidewand der stärkere Strom von der trocknen Luft zur feuchten hingeht.

Die gefundenen Zahlen zeigen nicht die Beziehungen der Coëfficienten der Gasdiffusion und beweisen die wesentliche Verschiedenheit des dialytischen Durchgangs von der Diffusion, bei welch letzterer der Stickstoff die Wandung schneller durchdringt als der schwerere Sauerstoff. Dieselben beweisen daher auch, daß dünne Kautschukmembranen nicht die Porosität des Papiers, der Gyps- oder Graphitplatten und Thonröhren und selbst der Guttapercha besitzen und daß sie die molekulare Diffusionsbewegung der Gase vollständig hindern. Graham erklärt den Vorgang durch die Annahme, daß die Gase von Kautschuk oder anderen Colloïdsubstanzen angezogen werden, sich verflüssigen und indem sie die Colloïdsubstanz durchdringen in das Vacuum oder die Atmosphäre, welche die andere Fläche begrenzt, gasförmig wieder abdunsten. Mit steigender Temperatur nimmt diese Durchdringbarkeit des Kautschuks zu. So betrug z. B. die Menge der atmosphärischen Luft, welche in 1 Minute durch 1 qm Oberfläche von Seidenzeug, das auf der einen Seite mit Kautschuk überzogen war, in den leeren Raum drang, bei 4° 0·56 cbcm, bei 14° 2·25 cbcm, bei 60° 6·63 cbcm; doch scheinen diese Werthe mit der Zeit veränderlich zu sein. — Wird ein mit Wasserstoff oder mit Kohlensäure gefüllter sehr dünner Kautschukballon der Luft ausgesetzt, so sinkt er zusammen, weil der allmälig ausdringende gasige Inhalt durch ein kleineres Luftvolum ersetzt wird, und da der Sauerstoff den Kautschuk leichter durchdringt als Stickstoff, so ist nach einer bestimmten Zeit die eingedrungene Luft sauerstoffreicher als die atmosphärische. Bei längerem Verweilen solcher Ballons in Luft nimmt das Verhältniß des eingedrungenen Sauerstoffs zum Stickstoff wieder ab und sinkt zuletzt auf das normale. — Dünne Membranen, die im Handel vorkommen und nach Graham's Vermuthung aus Guttapercha und trocknendem Oel bereitet sind, erweisen sich bei der Benutzung zur Gasdialyse porös und diffundirbar. Der durchschnittliche Sauerstoffgehalt einer durch einmalige mehrstündige Dialyse in das Vacuum oder in Kohlensäure erhaltenen Luft beträgt 41·6 Proc. — Auch Aronstein und Sirks (*J. B.* 1866, 52) haben vor der Veröffentlichung von Graham's Abhandlung (*J. B.* 1866, 52) die Permeabilität des Kautschuks für Gase nachgewiesen.

In derselben Weise wie für die Kautschukmembran erklärt GRAHAM (*J. B.* 1866, 51) auch das Verhalten *metallischer Scheidewände* zu Gasen in der Rothglühhitze, indem er hervorhebt, daß die Absorption der Gase durch Metalle, welche er als Einschließung, Occlusion bezeichnet, wahrscheinlich nicht eine rein physikalische Erscheinung ist, welche Anschauung durch die seitherigen Beobachtungen über die Occlusion des Wasserstoffs durch Metalle wie Eisen, Platin, Kupfer, Gold, Silber und insbesondere Palladium bestätigt worden ist.. GRAHAM (*J. B.* 1868, 137 bis 144); bezüglich des Palladiumwasserstoffs auch J. C. POGGENDORFF (*J. B.* 1869, 298); LISENKO (*Deutsche Ges. Ber.* 1872, 29; u. *A.* Vergl. auch bei Absorption der Gase durch feste Körper).

Die Durchdringbarkeit des *dichten Platins* bei höherer Temperatur insbesondere durch Wasserstoff und auch durch Wasserdampf wurde von H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE und L. TROOST (*J. B.* 1863, 23, 26) erkannt und ebenso die Diffusibilität des Wasserstoffs in erhitzte *eiserne* Röhren bis zu einem das 2·4fache des äußeren erreichenden Drucke (*J. B.* 1864, 89) unter Anwendung concentrischer Röhren, von welchen das innere aus dem zu untersuchenden Metalle bestand und verschiedene Gase je nach Umständen durch das innere Rohr oder durch den äußeren ringförmigen Zwischenraum geleitet wurden. An diese Versuche knüpfte GRAHAM (*J. B.* 1866, 48) an und stellte zunächst für das *glühende Platin* eine ungleich größere Durchdringbarkeit gegenüber Wasserstoff als für Kautschuk bei gewöhnlicher Temperatur fest. — Sauerstoff, Stickstoff, Chlor, Chlorwasserstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sumpfgas und ölbildendes Gas sowie Wasserdampf, Schwefelwasserstoff und Ammoniak werden nach GRAHAM von glühendem Platin nicht durchgelassen, die beiden letzteren wohl deßhalb, weil sie zersetzt werden, und nur der Wasserstoff dialysirt und wahrscheinlich Stickstoff in geringem Grade bei Gegenwart von Wasserstoff. Dieses eigenthümliche Verhalten des Platins erklärt GRAHAM durch dessen von ihm festgesetzte Eigenschaft, Wasserstoff in der Glühhitze zu absorbiren und denselben bei niedriger Temperatur gebunden zu halten.

Durch Versuche über die Geschwindigkeit, womit verschiedene Gase durch eine feine Oeffnung in dünner Wand in den leeren Raum einströmen (*Effusion*), fand GRAHAM (vergl. *J. B.* 1850, 98) die Zeit des Uebergangs gleicher Volume den Quadratwurzeln aus den Dichten der Gase proportional.

Wenn die Ausflußöffnung in einer Platte von größerer Dicke gemacht und sie so zu einer Röhre wird, so werden die Ausflußgeschwindigkeiten der Gase gestört. Diese Geschwindigkeiten nehmen jedoch bei verschiedenen Gasen wieder ein constantes Verhältniß zu einander an, wenn die capillare Röhre bedeutend verlängert wird, so daß ihre Länge den Durchmesser um wenigstens das 4000fache übertrifft. Diese neuen Ausflußverhältnisse sind die Geschwindigkeiten der *capillaren Gastranspiration* nach GRAHAM (*Phil. Trans.* 1846, 591 u. 1849, 349). Nach Versuchen von GRAHAM (*J. B.* 1850, 98 und späteren in *Lond. R. Soc. Proc.* 12, 611; *Pogg.* 1863, 120, 419; *J. B.* 1863, 19) erweisen sich diese Geschwindigkeiten als gleich in einem Haarröhrchen von Kupfer und in einem von Glas, sind also unabhängig

von dem Material des Röhrchens, was sich erklären läßt durch das Anhaften eines Gashäutchens an der Innenwand der Röhre, so daß die Reibung wirklich die von Gas auf Gas und also unabhängig von der Natur der Röhrensubstanz ist. Die sämmtlichen für die nacherwähnten Ergebnisse maßgebenden Versuche sind jedoch mit Capillarröhren von Glas angestellt worden. Die Transpirationsgeschwindigkeiten sind nicht dem spec. Gewicht unterthan und in der That ganz verschieden von den Effusionsgeschwindigkeiten. Setzt man die Transpirationsgeschwindigkeit des Sauerstoffs = 1, so ist die des Chlors = 1·5, die des Wasserstoffs = 2·26, die des Aetherdampfs bei niederen Temperaturen gleich oder nahe gleich der des Wasserstoffs, die des Stickstoffs und Kohlenoxyds halb so groß wie die des Wasserstoffs, die des ölbildenden Gases, des Ammoniaks und des Cyans = 2, die von Kohlensäure = 1·376 und die von Sumpfgas = 1·815. Bei einem und demselben Gase wächst die Transpirabilität im Verhältniß mit der Dichtigkeit, mag diese durch Kälte oder Druck bewirkt sein. Die Haarröhrchen bieten dem Durchgang der Gase einen Widerstand ähnlich dem der Reibung dar, proportional der Oberfläche und folglich wachsend mit der Anzahl der Röhren und der Verringerung des Durchmessers bei gleichbleibender Oberfläche des Ausflusses. Der Widerstand eines Capillarrohrs von überall gleicher Weite gegen den Durchgang desselben Gases ist der Länge proportional. (In Betreff der Coëfficienten der Transpiration und ihrer Beziehungen zur Reibung vergl. den nachfolgenden Abschnitt.)

Bezüglich der *Reibung der Gase* hatte Maxwell (*Phil. Mag.* 1860, [4] 19, 31; vergl. auch *Phil. Mag.* 1868, [4] 35, 211) aus der Annahme, daß die kleinsten Theilchen eines Gases in rascher geradliniger Bewegung begriffen seien, die theoretische Folgerung entwickelt, daß die Reibungsconstante eines Gases mit der Dichtigkeit desselben nicht veränderlich sei, mit steigender Temperatur aber proportional der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur zunehme. O. E. Meyer (*Pogg.* 1865, 125, 586) hat diese Ableitung in etwas anderer Weise reproducirt und ferner durch eigene Schwingungsversuche mit runden Scheiben, welche horizontal, um eine vertikale Axe drehbar aufgehängt waren und deren Schwingungen unter dem Einfluß der Luftreibung abnahmen, die Beobachtung gemacht, daß die Constante der inneren Reibung der *Luft* vom Drucke nahezu unabhängig ist und mit der Temperatur wächst (*Pogg.* 1865, 125, 177 bis 209, 564 bis 599). Eine Bestätigung dieser Ergebnisse hat O. E. Meyer (*Pogg.* 1866, 127, 253 bis 281 u. 353 bis 382) gefunden in den früheren Beobachtungen von Graham (vergl. S. 264 und 267) über die Strömung der Gase durch Capillarröhren oder die Transpiration der Gase. Die Untersuchungen des Letzteren hatten gezeigt, daß das Verhältniß der Transpirationszeiten zweier Gase immer denselben constanten Werth hat, wofern die Strömung unter sonst gleichen Umständen, also bei gleichen Werthen des Drucks und der Temperatur und in demselben Apparate stattfindet. Die Zahlenwerthe, welche diese constanten Verhältnisse für die verschiedenen Gase ausdrücken, nennt Graham Transpirationscoëfficienten und wählt die in ihnen enthaltene Einheit so, daß der Transpirationscoëfficient des Sauerstoffs = 1 wird. Nun weist aber O. E. Meyer nach, daß Alles, was Graham von den Transpira-

tionscoëfficienten behauptet hat, ebenfalls von den relativen Werthen der Reibungscoëfficienten verschiedener Gase gilt, welche sich wenigstens angenähert wie die Transpirationscoëfficienten verhalten. Die absoluten Werthe der Reibungsconstanten haben also die Eigenschaft, sich alle nach denselben Gesetzen mit dem Druck und mit der Temperatur zu verändern. Da nun GRAHAM's Beobachtungen das Ergebniß geliefert hatten, daß kalte Luft rascher transpirirt wird als warme, obwohl erstere dichter ist als letztere, so folgt hieraus, daß der Reibungscoëfficient warmer Luft und überhaupt warmer Gase größer ist als derjenige kalter. Da ferner GRAHAM beobachtet hatte, daß die Transpirationszeiten bei verschiedenen Temperaturen nahezu im umgekehrten Verhältnisse der Quadratwurzeln aus der Dichtigkeit der Luft bei diesen Temperaturen stehen, so ergiebt sich für die Reibungscoëfficienten dasselbe Verhältniß, welches zugleich dasjenige der Quadratwurzeln aus den absoluten Temperaturen ist, wie es MAXWELL's Theorie verlangt.

Hiernach lassen sich die *absoluten Werthe der Reibungscoëfficienten* verschiedener Gase aus den von GRAHAM beobachteten Transpirationscoëfficienten bestimmen, wenn nur für ein einziges Gas der Reibungscoëfficient in absolutem Maße bekannt ist. Den absoluten Werth dieser Constanten für Luft hatte O. E. MEYER durch seine S. 265 erwähnten Versuche nur annähernd bestimmen können als zwischen 0·00018 und 0·00027 liegend, bezogen auf Centimeter und Sekunden als Einheiten. Später hatte MAXWELL (*Phil. Trans.* 1866, 267) eine Abhandlung veröffentlicht, in welcher er ebenfalls sein oben mitgetheiltes theoretisches Gesetz durch neue Beobachtungen beweist und durch eine der MEYER'schen sehr ähnliche Beobachtungsmethode den Werth des Reibungscoëfficienten findet, wie Er glaubt bis auf $^1/_3$ Proc. seiner Größe genau, zu $0{\cdot}0001878\ (1 + 0{\cdot}00365\ \vartheta)$, worin ϑ die Temperatur in Centesimalgraden bedeutet. Trotz dieser Uebereinstimmung hat es nun O. E. MEYER (*Pogg.* 1870, 143, 14; im Ausz. *J. B.* 1871, 44) für nützlich gehalten, mit seinem früher benutzten Apparate, den er dem MAXWELL'schen gleich hat einrichten lassen, MAXWELL's Versuche zu wiederholen. Er hat durch zwei Beobachtungsreihen den Reibungscoëfficienten der Luft erhalten zu $\eta = 0{\cdot}000197$ und $\eta = 0{\cdot}000190$. Diese Resultate beider Versuchsreihen stimmen unter einander befriedigend überein. Ebenso stimmen sie fast vollständig mit den Angaben MAXWELL's überein, aus dessen Formel man für 18° erhält $\eta = 0{\cdot}000200$. Diese Zahl hat inzwischen noch eine andere Bestätigung durch MEYER's Beobachtungen über die Schwingungen einer Pendelkugel in der Luft erhalten. Doch bezweifelt MEYER, daß ihre Genauigkeit wirklich so groß ist, wie MAXWELL annimmt. — Die neue genauere Bestimmung des Reibungscoëfficienten der atmosphärischen Luft macht zugleich eine Verbesserung derjenigen Werthe nöthig, welche O. E. MEYER (*Pogg.* 1866, 127, 378) früher für die *Reibungscoëfficienten anderer Gase* aus der Proportionalität mit den Transpirationscoëfficienten abgeleitet hatte. Nachfolgend sind die GRAHAM'schen Transpirationscoëfficienten der untersuchten Gase nebst den von O. E. MEYER abgeleiteten Reibungscoëfficienten zusammengestellt:

Gase.	Transpirationscoëfficient.	Reibungscoëfficient.
Sauerstoff.	1·000	0·000223.
Luft.	0·899	200
Stickoxyd.	0·878	196
Stickstoff.	0·873	194
Kohlenoxyd.	0·870	194
Kohlensäure.	0·755	168
Stickoxydul.	0·752	168
Chlorwasserstoff.	0·736	164
Chlor.	0·687	153
Schweflige Säure.	0·654	145
Schwefelwasserstoff.	0·616	137
Sumpfgas.	0·555	126
Methylchlorid.	0·547	122
Oelbildendes Gas.	0·516	115
Ammoniak.	0·511	114
Cyan.	0·506	113
Aethylchlorid.	0·409	111
Methyläther.	0·483	107
Wasserstoff.	0·439	098.

Um den *Einfluß der Temperatur* auf den Werth des aus Transpirationsversuchen abgeleiteten *Reibungscoëfficienten der Luft* zu erkennen, hat O. E. Meyer (*Pogg.* 1873, 148, 1 bis 44) Mittelwerthe aus den bei je ungefähr gleicher Temperatur gefundenen gezogen und erhalten $\vartheta = 0^{\circ}$, $\eta = 0·000168$; $\vartheta = 14·4^{\circ}$, $\eta = 0·000184$; $\vartheta = 21·1^{\circ}$, $\eta = 0·000197$. Aus Beobachtungen anderer Art hat O. E. Meyer (*Pogg.* 1873, 148, 203 bis 236) den Reibungscoëfficienten der Luft gefunden $\eta = 0·000178$ für 11° und $\eta = 0·000211$ für 100°, und hiernach durch Interpolation die Formel $\eta = 0·000174\,(1 + 0·0021\,\vartheta)$; $\eta = 0·000180$ für 20° und $\eta = 0·000212$ für 100°, und hiernach die Interpolationsformel $\eta \doteq 0·000171\,(1 + 0·0024\,\vartheta)$; $\eta = 0·000179$ für 21·6° und $\eta = 0·000218$ für 100°; mit einem zweiten Apparat $\eta = 0·000184$ für 20·5° und $\eta = 0·000225$ für 100°, und hiernach die Interpolationsformel $\eta = 0·000174\,(1 + 0·0030\,\vartheta)$; mit Wiederholung einer Methode von Maxwell $\eta = 0·000231$ für 82° und $\eta = 0·000196$ für 19°, und hiernach die Interpolationsformel $\eta = 0·000186\,(1 + 0·0030\,\vartheta)$, welche ebenfalls den übrigen Bestimmungen sich gut anschließt. — Hiernach betrüge der Temperaturcoëfficient für die Reibung ungefähr $^3/_4$ des Ausdehnungscoëfficienten: $\eta = \mu\,(1 + {}^3/_4\,\alpha\,\vartheta)$, wo μ eine Constante und α der Ausdehnungscoëfficient der Luft $= 0·003665$ ist.

Die *Reibungsconstante der Luft als Function der Temperatur* hat auch J. Puluj (*Wien. Anz.* 1874, 24; *Chem. Centr.* 1874, 178) aus Transpirationsversuchen zwischen 13·4° und 27·2° abgeleitet. Es ergab sich $\eta = 0·00017889 + 0·00000042799\,\vartheta$. Bringt man diese Gleichung auf die Form $\eta = \eta^{0}\,(1 + \alpha\,\vartheta)^{n}$, worin α den Ausdehnungscoëfficienten der Luft bedeutet, so erhält man $n = 0·652776$. Die von der Hypothese der molekularen Stöße ausgehende Theorie der Gase führt zu dem Gesetze, daß die Reibungsconstante der Luft der absoluten Temperatur proportional sein soll, d. h. $n = \eta^{0}\,(1 + \alpha\,\vartheta)^{1/2}$, verlangt also für n den Werth 0·5.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß eine Zunahme der Reibung, abgesehen von der in diesem Sinne statthabenden Wirkung der mit steigender Temperatur wachsenden lebendigen Kraft der Moleküle, erfolgen müßte, wenn beim Erwärmen derart innere intramolekulare Arbeit geleistet würde, daß durch das Auseinanderrücken der Atome eine merkliche Zunahme der Größe der Moleküle statthätte. Dann würde auch durch die Zunahme des Molekülquerschnitts ein häufigerer Zusammenstoß der Moleküle und damit erhöhte Reibung bedingt sein.

Bei der *Wärmeleitung der Gase* kommt nur diejenige Wärme in Betracht, welche den Molekülen selbst innewohnt und von einem Moleküle

zum andern nur durch Zusammenstoß übertragen wird (vergl. auch S. 250). Es hat nun R. CLAUSIUS (*Pogg.* 1862, 115, 1 bis 56) gezeigt, daß nach der mechanischen Gastheorie die im Vergleich mit den Metallen bedeutend schlechtere Wärmeleitung der Gase von dem Druck, unter welchem dieselben stehen, innerhalb gewisser Grenzen unabhängig und proportional der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur, d. h. proportional der Molekulargeschwindigkeit ist. In Uebereinstimmung mit diesem Ergebniß theoretischer Betrachtung hatte G. MAGNUS (*Pogg.* 1861, 112, 497 bis 548) für den Wasserstoff ein verhältnißmäßig großes Wärmeleitungsvermögen beobachtet gegenüber anderen Gasen, welche die Wärme nur in geringem Maße leiten.

Nach Versuchen von F. NARR (*Pogg.* 1871, 142, 123; *J. B.* 1871, 67) über die Erkaltung und Wärmeleitung in Gasen, die sich auf *Wasserstoff, Stickstoff, Luft und Kohlensäure* erstrecken bei einem Druck von 90 mm, ist der Erkaltungseffect der verschiedenen Gase sehr verschieden; dieselben ordnen sich hierbei nicht nach ihrem chemischen, sondern nach ihrem physikalischen Verhalten, indem Wasserstoff und Kohlensäure — zwei durch die große Verschiedenheit ihres specifischen Gewichts und ihrer Wärmecapacität so ausgezeichnete Gase — auch hierin Extreme darstellen, während Stickstoff und atmosphärische Luft, die durch fast identische physikalische Constanten charakterisirt sind, auch fast identische Erkaltungsgeschwindigkeiten besitzen. Theoretische Betrachtungen gemäß der der mechanischen Wärmetheorie entsprechenden Constitution der Gase rechtfertigen den Schluß, daß das Wärmeleitungsvermögen der Gase außer von ihrer Wärmecapacität hauptsächlich von ihrem spec. Gewicht abhängt, das für die Geschwindigkeit und die mittlere Weglänge ihrer Moleküle maßgebend sei. Es möge nicht unerwähnt bleiben, daß im Widerspruch mit diesen Ergebnissen JAMIN und RICHARD (*Compt. rend.* 1872, 75, 105, 453; *J. B.* 1872, 45) aus Versuchen mit Luft, Kohlensäure und Wasserstoff den Schluß ziehen, die Erkaltung der Gase erfolge nach dem von DULONG und PETIT (*Ann. Chim. Phys.* 7) für feste Körper gefundenen Gesetze.

Neuerdings hat J. STEFAN (*Wien. Akad. Ber.* 1872 [2. Abth.], 65, 45; *J. B.* 1872, 43) die experimentelle Bestimmung des Wärmeleitungsvermögens der Gase unternommen. Derselbe hat bis jetzt durch seine Beobachtungen bestätigt, daß die Größe des Wärmeleitungsvermögens der *Luft* unabhängig ist von ihrer Dichte und daß *Wasserstoff*, sowie MAXWELL (*Phil. Mag.* 1868, [4] 35, 217) es vorhergesagt, siebenmal besser die Wärme leitet als die Luft. Das Leitungsvermögen der Luft fand sich 3360mal kleiner als dasjenige des Eisens; MAXWELL hatte es aus seiner Theorie mit Zuhilfenahme seiner über die innere Reibung der Luft gemachten Versuche als 3500mal kleiner berechnet.

Relative Grösse von Gasmolekülen.

Unter Zugrundelegung der Untersuchungsergebnisse von O. E. MEYER (vergl. S. 265 bis 267) über die Reibung von 19 Gasen haben LOTHAR MEYER (*Ann. Pharm.* 1867, Suppl. 5, 129; *J. B.* 1867, 37) und gleichzeitig ALEX. NAUMANN (*Ann. Pharm.*

1867, Suppl. 5, 252; *J. B.* 1867, 37) für dieselben die relative Größe der kugelförmig vorgestellten Moleküle berechnet, deren Reibungscoëfficienten im Verhältniß der Producte von Masse, Geschwindigkeit und Querschnitt der Moleküle stehen. Als Molekularvolum ist der von der Masse der Moleküle, beziehungsweise von ihrer Wirkungssphäre erfüllte Raum verstanden, in welchen andere Moleküle nicht eindringen können, ohne das Molekül in seinem bisherigen Bestand zu vernichten. Die nachstehenden relativen Zahlenwerthe hat L. Meyer auf das Molekularvolum der schwefligen Säure im flüssigen Zustand = 43·9 bezogen, weil er in den nach H. Kopp's (vergl. bei Dichte von Flüssigkeiten) Regel bestimmten Molekularvolumen im flüssigen Zustande großentheils dieselben Verhältnisse fand wie im gasförmigen; Naumann hat das kleinste Molekularvolum, dasjenige des Wasserstoffs als Einheit gesetzt:

Namen der Gase.	Zusammensetzung.	Atomen-Zahl.	Molekulargewicht.	Verhältniß der Molekularvolume.	
				L. Meyer.	A. Naumann.
Wasserstoff . . .	H^2	2	2	6·0	1
Sauerstoff . . .	O^2	2	32	13·8	2·32
Stickstoff . . .	N^2	2	28	15·3	2·57
Chlor	Cl^2	2	71	44·1	7·41
Kohlenoxyd . . .	CO	2	28	15·4	2·59
Stickoxyd . . .	NO	2	30	15·9	2·68
Chlorwasserstoff .	HCl	2	36·5	24·1	4·06
Kohlensäure . .	CO^2	3	44	26·7	4·49
Stickoxydul . .	N^2O	3	44	26·7	4·49
Schwefelwasserstoff	H^2S	3	34	30·0	5·04
Schweflige Säure .	SO^2	3	64	43·9	7·38
Ammoniak . . .	NH^3	4	17	23·6	3·96
Cyan	C^2N^2	4	52	55·1	9·26
Sumpfgas . . .	CH^4	5	16	19·4	3·22
Methylchlorid . .	CH^3Cl	5	50·5	48·2	8·10
Aethylen . . .	C^2H^4	6	28	33·6	5·65
Aethylchlorid . .	C^2H^5Cl	8	64·5	66·0	11·09
Methyläther . .	C^2H^6O	9	46	53·8	9·05

Die vorstehenden Werthe bleiben unbeeinflußt durch die Verbesserungen, welche seit ihrer Ableitung O. E. Meyer (vergl. S. 266; auch *J. B.* 1871, 45) in Folge einer genaueren Bestimmung des Reibungscoëfficienten der Luft an den absoluten Werthen der Reibungscoëfficienten auch der übrigen Gase vorgenommen hat, da hierdurch deren relative Größe nicht geändert worden ist.

Nach den der Ableitung zu Grunde liegenden Beziehungen, wonach sich die Reibungscoëfficienten wie die Producte von Masse, Geschwindigkeit und Querschnitt der Moleküle verhalten, müssen den Körpern, welche bei gleichem Molekulargewicht auch gleiche Reibungscoëfficienten zeigen, wie Stickstoff und Kohlenoxyd, wie Stickoxydul und Kohlensäure, ebenfalls gleiche relative Zahlen für die Molekulargröße zukommen. Aethylen hat zwar dasselbe Molekulargewicht wie Stickstoff und Kohlenoxyd, aber einen anderen Reibungscoëfficienten und in Folge dessen auch eine andere relative Molekulargröße. Für schweflige Säure und Chlor stimmen bei allen sonstigen Verschiedenheiten die Molekulargrößen nahezu überein, ebenso für Chlorwasserstoff und Ammoniak. Einfache gesetzmäßige Beziehungen lassen sich also nicht erkennen.

Durch Betrachtungen, welche sich an die Wellenlänge des Lichts und die dynamische Optik, an eigene Versuche über Contactelectricität von Metallen und über die Anziehung von parallelen Platten des nämlichen Metalls, an Erscheinungen der Capillaranziehung und an die mechanische Theorie der Gase anlehnen, kommt W. Thomson (*Sill. Am. J.* [2] 50, 38, 258; *Ann. Pharm.* 157, 54; *J. B.* 1870, 72) zu

der ihm sehr wahrscheinlichen Schlußfolgerung, daß der mittlere Abstand zwischen den Mittelpunkten sich berührender Moleküle kleiner ist als $\frac{1}{100000000}$ und größer als $\frac{1}{200000000}$ eines Centimeters.

Wärmecapacität der Gase.

Bezüglich der Begriffe „Wärmecapacität" und „specifische Wärme" vergl. S. 38. — Die ersten Versuche über die specifische Wärme der Gase, welche Anspruch auf Genauigkeit machen können, sind von Delaroche und Bérard (*Ann. Chim.* 85, 72). Die für die folgende Darlegung benutzten Werthe sind vorwiegend von V. Regnault (*Mém. de l'acad. des sciences t.* 26; *J. B.* 1863, 77).

Die verschiedene Wärmecapacität gleicher Gewichte verschiedener Gase läßt an sich bestimmte Gesetzmäßigkeiten oder Beziehungen zur chemischen Zusammensetzung nicht erkennen. Um zu solchen zu gelangen, ist es zunächst erforderlich, die verschiedenartigen Leistungen der einem Gase bei Temperaturerhöhung zugeführten Wärme zu erforschen und zu sondern, um den Antheil ausfindig zu machen, der überhaupt Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung vermuthen lassen darf. Die bei den angestellten Versuchen von verschiedenen Forschern unmittelbar beobachtete Wärmecapacität der Gase liefert deren specifische Wärme bei constantem Druck. Bei ihrer Ermittelung fand während der Temperaturänderung, bei gleichbleibendem äußeren Druck auch eine Volumänderung der Gase statt. Es wurde also nicht nur die Energie der Gase geändert, sondern auch eine von dem Druck abhängige äußere Arbeit verrichtet. Aber auch die Energieänderung schließt, soweit es sich um nicht vollkommene Gase handelt, außer der Aenderung der Bewegungswärme der Gasbestandtheile, der Atome und Moleküle, noch eine bei der Volumänderung geleistete innere Arbeit in sich, welche in Folge der noch merklichen gegenseitigen Anziehungen der Moleküle mit der Aenderung ihres Abstandes verknüpft ist. Die Erkennung der Bewegungswärme und ihrer Gesetzmäßigkeiten wird erleichtert durch Beschränkung der Betrachtung zunächst auf vollkommene oder nahezu vollkommene Gase, bei welchen die innere Arbeit ausgeschlossen ist wegen der zu vernachlässigenden Molekularanziehungen.

Wird ein vollkommenes Gas bei constantem Druck erwärmt, so wird ein Theil der zugeführten Wärme zu der bei Ausdehnung des Gases stattfindenden äußeren Arbeit verwandt: *Ausdehnungswärme.* Ein anderer Theil dient zur Vermehrung der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleküle: *Molekularbewegungswärme.* Ein dritter Theil vermehrt die Bewegung der Bestandtheile der Moleküle, der Atome innerhalb des Moleküls: *Atomenbewegungswärme.* Es könnte aber noch die Frage aufgeworfen werden, ob nicht die chemische Anziehung der das Molekül zusammensetzenden Atome bei steigender Temperatur allmälig verringert, die Atome des Moleküls auseinander gerückt, also innerhalb der Moleküle eine Arbeit geleistet und hierzu Wärme verbraucht werde. Wenn dieß wirklich der Fall wäre, so müßte der

Betrag dieser intramolekularen Arbeit z. B. für die drei permanenten, 2 Atome im Molekül enthaltenden Gase Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff für gleiche Temperaturerhöhung verschieden groß sein, weil die Wärmeerscheinungen bei chemischen Umsetzungen eine verschieden große wechselseitige Anziehung zwischen je zwei gleichartigen Atomen dieser drei Körper ergeben. Nun sind aber die specifischen Wärmen gleicher Volume dieser drei Körper genau gleich groß. Hiernach ist man — wenn man sich nicht zu der höchst unwahrscheinlichen Annahme versteigen will, daß man es hier mit zufällig gleichen Summen einer gleichen Anzahl ungleicher Summanden zu thun habe — zu dem Schluß berechtigt, daß, wenn eine solche intramolekulare Arbeit überhaupt statthat, sich dieselbe jedenfalls den jetzigen Hilfsmitteln der Beobachtung entzieht und also für die anzustellenden Betrachtungen vernachlässigt werden darf. Es sind mithin für vollkommene Gase nur die drei vorbezeichneten Antheile der specifischen Wärme, die Ausdehnungswärme, die Molekularbewegungswärme und die Atombewegungswärme zu berücksichtigen.

Da sich nun gleiche Volume aller vollkommenen Gase für gleiche Temperaturerhöhung um gleichviel ausdehnen (vergl. S. 220), so ist auch für alle bei gleichem Druck die durch die Ausdehnung geleistete äußere Arbeit und somit die hierzu aufgewendete Wärmemenge gleich groß. Der Zahlenwerth dieser constanten Ausdehnungswärme für das von der Gewichtseinheit Luft bei 0° und 760 mm Druck erfüllte Volum und für eine Temperaturerhöhung von 0° auf 1° bei einem Druck von 760 mm Quecksilberhöhe läßt sich jetzt nach dem S. 9 erläuterten Verfahren genauer feststellen, nachdem unterdeß W. C. Röntgen (*Pogg.* 1873, 148, 603) mit verbesserten instrumentellen Hilfsmitteln durch eine sorgfältige und umsichtige Arbeit (vergl. die anerkennenden Bemerkungen und einige das Verfahren näher rechtfertigende Ausführungen von F. Kohlrausch [*Pogg.* 1873, 149, 579]) für die Luft das *Verhältniß der beiden specifischen Wärmen*, der specifischen Wärme bei constantem Druck γ' zu derjenigen bei constantem Volum γ gefunden hat zu

$$\frac{\gamma'}{\gamma} = 1{\cdot}4053,$$

im Mittel von 10 Beobachtungen, bei welchen die größten Abweichungen vom Mittel + 0·0020 und — 0·0021 betrugen. Da die spec. Wärme der Luft und zugleich der Mittelwerth der spec. Wärme gleicher Volume der drei permanenten zweiatomigen Gase Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff 0·23773 cal beträgt, so ergiebt sich für die *Ausdehnungswärme* $\gamma'-\gamma$ der constante Werth aus der Gleichung

$$\frac{\gamma'}{\gamma} = 1{\cdot}4053 = \frac{0{\cdot}23773}{0{\cdot}23773-(\gamma'-\gamma)}$$

zu $\gamma'-\gamma = 0{\cdot}068562$.

Für das Verhältniß der beiden specifischen Wärmen der Luft hat neuerdings auch E. H. Amagat (*Compt. rend.* 1873, 77, 1325) den Werth 1·0397 gefunden aus der Zusammendrückung eines begrenzten Luftvolums von 1 atm Spannung und sofortiger Bestimmung des Drucks unmittelbar nach der Volumverminderung gemäß der Gleichung $pv^s = p_1v_1^s$, worin $s = \frac{\gamma'}{\gamma}$. Aus den neuesten Versuchen von Regnault (vergl. *J. B.* 1869, 91) über Schallgeschwindigkeit ergiebt sich die Zahl 1·392. Diese Werthe mögen nebst dem obigen von Röntgen 1·0453 als Nachtrag die früheren auf S. 9 angedeuteten größeren berichtigen.

Das Verhältniß der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleküle zur gesammten in einem Gase enthaltenen lebendigen Kraft hat R. CLAUSIUS (*Pogg.* 1857, 100, 377) ausgedrückt durch die Gleichung:

$$\frac{K}{H} = \frac{{}^3/_2 (\gamma' - \gamma)}{\gamma}, \tag{37}$$

worin K die lebendige Kraft der fortschreitenden Moleküle und H die gesammte in dem Gase vorhandene lebendige Kraft bezeichnet, worin ferner γ' die specifische Wärme gleicher Volume vollkommener Gase bei constantem Druck, γ die specifische Wärme bei constantem Volum — welch letztere zu Molekular- und Atombewegungen verwandt wird — mithin $\gamma' - \gamma$ die Ausdehnungswärme vorstellt. Aus diesem Ausdruck hat ALEX. NAUMANN (*Ann. Pharm.* 1867, 142, 267; *J. B.* 1867, 62) das Verhältniß der Ausdehnungswärme zur Molekularbewegungswärme abgeleitet. Ist nämlich W das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit, so ist $K\,W$ die gesammte in der fortschreitenden Bewegung der Moleküle sich darstellende Wärme und $H\,W$ der Gesammtwärmeinhalt eines vollkommenen Gases und

$$\frac{K\,W}{H\,W} = \frac{{}^3/_2 (\gamma' - \gamma)}{\gamma}.$$

Da dieses Verhältniß unabhängig von der Temperatur ist, so besteht — wenn K_1 und H_1 die der Temperatur 1°, K_0 und H_0 die der Temperatur 0° entsprechenden Werthe von K und H darstellen — die Gleichung

$$\frac{K_1\,W}{H_1\,W} = \frac{K_0\,W}{H_0\,W} = \frac{{}^3/_2 (\gamma' - \gamma)}{\gamma},$$

woraus

$$\frac{K_1\,W - K_0\,W}{H_1\,W - H_0\,W} = \frac{{}^3/_2 (\gamma' - \gamma)}{\gamma}.$$

Es ist aber $H_1\,W - H_0\,W$ die specifische Wärme bei constantem Volum $= \gamma$; $K_1\,W - K_0\,W$ der zur fortschreitenden Bewegung der Moleküle verwandte Theil dieser Wärme $= \mu$. Man hat daher

$$\frac{\mu}{\gamma} = \frac{{}^3/_2 (\gamma' - \gamma)}{\gamma}, \quad \mu = {}^3/_2 (\gamma' - \gamma). \tag{38}$$

Da nun nach S. 271 $\gamma' - \gamma = 0{\cdot}068562$, so erhält man unter einem Druck von 760 mm für die *Molekularbewegungswärme* den Zahlenwerth $\mu = 0{\cdot}102843$.

Es steht mithin die Ausdehnungswärme zur Molekularbewegungswärme in dem constanten Verhältniß von 2 : 3. Wächst durch stärkeren Druck die Ausdehnungswärme, so muß in demselben Verhältnisse auch die Molekularbewegungswärme wachsen, was sich auch daraus erklärt, daß die Anzahl der stärker zu bewegenden Moleküle für gleiche Volume ebenfalls proportional dem Druck zunimmt.

Für die *Atomenbewegungswärme* hat ALEX. NAUMANN (*Ann. Pharm.* 1867, 142, 268) aus vorhandenen Beobachtungsresultaten mit großer Wahrscheinlichkeit eine einfache Beziehung sowohl zur Zahl der das Molekül zusammensetzenden Atome als auch zur Molekularbewegungs- und Ausdehnungswärme abgeleitet. Zieht man nämlich bei vollkommenen Gasen

von der specifischen Wärme bei constantem Druck die Ausdehnungswärme und die Molekularbewegungswärme ab, so bleibt als Rest die Atomenbewegungswärme. Dividirt man für verschiedene dem vollkommenen Gaszustande — wie das Verhalten verschiedenen Drucken gegenüber zeigt — nicht allzu fern stehende Gase diese Atomenbewegungswärmen durch die jeweilige Zahl der das Molekül zusammensetzenden Atome, so erhält man die zur Vermehrung der Bewegung eines Atoms bei vorausgesetzter gleicher Vertheilung nöthige Wärmemenge, die *Atombewegungswärme*. Aus den von REGNAULT (*Mém. de l'acad.* t. 26; *J. B.* 1863, 83) gegebenen Beobachtungswerthen der specifischen Wärmen gleicher Volume bei constantem Druck leiten sich so für folgende Gase die in der letzten Columne stehenden Werthe für je ein Elementatom ab, wie folgende Zusammenstellung lehrt. In derselben bezeichnet γ' die specifische Wärme gleicher Gasvolume bei constantem Druck von 760 mm, γ die spec. Wärme bei constantem Volum $= \gamma' - 0{\cdot}06856$, „Atomenbewegungswärme" die um die Molekularbewegungswärme verminderte spec. Wärme bei constantem Volum, die also $= \gamma - \mu = \gamma - 0{\cdot}1028$ ist, n die Anzahl der Atome im Molekül, „Atombewegungswärme" die durch die Atomzahl getheilte Atomenbewegungswärme, die also $= \frac{\gamma - \mu}{n} = \frac{\gamma - 0{\cdot}1028}{n}$ ist.

Gas.	Molekül.	n	γ'	$\gamma = \gamma' - 0{\cdot}06856$	$\gamma - \mu = \gamma - 0{\cdot}1028$	$\frac{\gamma - \mu}{n}$
Sauerstoff.	O^2	2	0·24049	0·17193	0·06909	0·03454
Stickstoff.	N^2	2	0·23680	0·16824	0·06544	0·03272
Wasserstoff.	H^2	2	0·23590	0·16734	0·06454	0·03227
Stickoxyd.	NO	2	0·2406	0·17204	0·06924	0·03462
Kohlenoxyd.	CO	2	0·2370	0·16844	0·06560	0·03280
Chlorwasserstoff.	HCl	2	0·2333	0·16477	0·06190	0·03095
Schwefelwasserstoff.	H^2S	3	0·286	0·21744	0·11460	0·03820
Ammoniak.	NH^3	4	0·300	0·23144	0·12860	0·03215
Sumpfgas.	CH^4	5	0·3277	0·25914	0·15630	0·03125
Aethylen.	C^2H^4	6	0·3907	0·33214	0·22930	0·03822

Vorstehende Zahlen zeigen eine gute Uebereinstimmung unter Berücksichtigung des Genauigkeitsgrads der Beobachtungsergebnisse, welcher sich aus der von REGNAULT (a. a. O.) gegebenen Einzelbeschreibung der angestellten Versuche beurtheilen läßt. Man ist daher zu dem Schlusse berechtigt, daß für verschiedene annähernd vollkommene Gase die *Atom*bewegungswärme gleich oder die *Atomen*bewegungswärmen, d. h. die gesammte für Vermehrung der lebendigen Kraft der Atomenbewegungen aufgewandte Wärmemenge der Zahl der das Molekül zusammensetzenden Atome proportional ist. Zugleich muß aber auch auffallen, daß die vorstehenden Werthe für die Atombewegungswärme dem Werthe

$$\frac{\gamma' - \gamma}{2} = \frac{0{\cdot}06856}{2} = 0{\cdot}03428$$

nahe kommen. Identificirt man sie damit, so besteht dann für alle vollkommenen Gase ein einfaches constantes Verhältniß der drei verschieden wirkenden Antheile der auf gleiche Volume bezogenen spec. Wärmen bei constantem Druck: der Ausdehnungswärme, der Molekularbewegungswärme und der Atomenbewegungswärme, nämlich

$$\frac{2\,(\gamma' - \gamma)}{2} : \frac{3\,(\gamma' - \gamma)}{2} : \frac{n\,(\gamma' - \gamma)}{2} = 2 : 3 : n.$$

Folglich ist für alle gasförmigen Körper im ideellen vollkommenen Gaszustande die specifische Wärme für constantes Volum

$$\gamma = 3 \cdot \frac{\gamma' - \gamma}{2} + n \cdot \frac{\gamma' - \gamma}{2} = (n + 3) \cdot \frac{(\gamma' - \gamma)}{2}; \qquad (39)$$

die specifische Wärme für constanten Druck

$$\gamma' = 2 \cdot \frac{(\gamma' - \gamma)}{2} + 3 \cdot \frac{(\gamma' - \gamma)}{2} + n \frac{(\gamma' - \gamma)}{2} = (n + 5) \cdot \frac{(\gamma' - \gamma)}{2}. \qquad (40)$$

Setzt man in diese letzte Gleichung für γ' den Mittelwerth 0·23773 der empirischen specifischen Wärmen der nahezu vollkommenen, zweiatomige Moleküle besitzenden, Gase Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff, so hat man

$$0{\cdot}23773 = (2 + 5) \cdot \frac{(\gamma' - \gamma)}{2} = 7 \cdot \frac{\gamma' - \gamma}{2},$$

woraus

$$\frac{\gamma' - \gamma}{2} = 0{\cdot}034.$$

Dieser Zahlenwerth in die obigen Ausdrücke für γ' und γ eingeführt giebt

$$\gamma = (n + 3) \cdot 0{\cdot}034; \; \gamma' = (n + 5) \cdot 0{\cdot}034. \qquad (41)$$

Die specifische Wärme γ' gleicher Volume vollkommener Gase bei constantem Druck setzt sich zusammen aus:

Ausdehnungswärme $\gamma' - \gamma$	=	$2 \cdot 0{\cdot}034$
Molekularbewegungswärme	=	$3 \cdot 0{\cdot}034$
Atomenbewegungswärme	=	$n \cdot 0{\cdot}034$
Specifische Wärme γ'	= . .	$(n + 5) \cdot 0{\cdot}034.$

Für jeden beliebigen Druck von p mm hat man, da demselben nicht nur die äußere Ausdehnungsarbeit, sondern auch die Zahl der Moleküle und somit auch der Atome proportional ist, die allgemeine Gleichung

$$\gamma = \frac{(n + 5)\, 0{\cdot}034\, p}{760}. \qquad (42)$$

Nach den vorausgegangenen Entwicklungen ist allgemein das *Verhältniß der beiden specifischen Wärmen*

$$\frac{\gamma'}{\gamma} = \frac{n + 5}{n + 3}, \qquad (43)$$

unabhängig von dem aus den Beobachtungen zu 0·034 bestimmten constanten Factor. Für Gase mit zweiatomigen Molekülen, wie z. B. für die permanenten Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, und für die Luft, als das Gemenge der beiden letzteren, ist dann

$$\frac{\gamma'}{\gamma} = \frac{7}{5} = 1{\cdot}4,$$

welcher Werth mit dem von Röntgen (vergl. S. 271) zu 1·4053 beobachteten in guter Uebereinstimmung steht.

Aus dem Werthe von $\gamma' - \gamma = 0{\cdot}068$ leitet sich ferner ab als Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit

$$A = \frac{1.\, 0{\cdot}003642 \cdot 10334{\cdot}5}{1{\cdot}2932 \cdot 0{\cdot}068} = 428 \text{ Meterkilogramm},$$

während der aus den vorliegenden Beobachtungen auf S. 271 unmittelbar abgeleitete Werth $\gamma' - \gamma = 0{\cdot}06856$ ergiebt:

$$A = \frac{1.\ 0{\cdot}003642\ .\ 10334{\cdot}5}{1{\cdot}2932\ .\ 0{\cdot}06856} = 424{\cdot}5 \text{ mkg.}$$

Werden *unvollkommene Gase* bei constantem Druck erwärmt, so wird außer der Ausdehnungswärme, der Molekularbewegungswärme und der Atomenbewegungswärme auch noch Wärme zu innerer Arbeit, zur Ueberwindung der zwischen den Gasmolekülen stattfindenden Anziehung verbraucht. Da sich nun ein jedes Gas durch Temperaturerhöhung und Verdünnung dem vollkommenen Gaszustande nahe bringen läßt, so muß die für die spec. Wärme gleicher Volume bei constantem Druck abgeleitete Formel $\gamma' = (n + 5)\ .\ 0{\cdot}034$ für alle Gase giltig sein, insofern man dieselben als in dem vollkommenen Gaszustande befindlich voraussetzt.

In nachfolgender Tabelle sind aufgeführt:

In Spalte 1. Die *Namen* der Gase.

In Spalte 2. Die chemische *Zusammensetzung.*

In Spalte 3. Im Allgemeinen die von Regnault (*Mém. de l'acad.* t. 26, 303, 311, 313, 318; *J. B.* 1863, 63 ff.) gegebenen *theoretischen specifischen Gewichte.* Dieselben wurden nachgerechnet $\left(d = \frac{\text{Molekulargewicht}}{28{\cdot}94}\right)$ und statt der gefundenen Zahl wurde die berechnete, zur Unterscheidung mit nur drei Decimalstellen, eingesetzt, wenn erstere von der letzteren so weit abwich, um die dritte Decimale der in Spalte 5 verzeichneten Werthe zu beeinflussen. Für die unter dieser letzteren angeführte specifische Wärme des Stickstoffs bezogen auf Volum ist Regnault's abweichende Angabe des specifischen Gewichts zu 0·9713 statt 0·968 gleichgiltig, da Regnault (*a. a. O. S.* 116) dieselbe aus der specifischen Wärme des Sauerstoffs und der Luft direct berechnet und erst aus ihr die specifische Wärme der Gewichtseinheit abgeleitet hat.

In Spalte 4. Die von Regnault gegebenen Werthe der *specifischen Wärmen gleicher Volume bei constantem Druck.*

In Spalte 5. Die durch Multiplication mit den specifischen Gewichten hieraus abgeleiteten *specifischen Wärmen gleicher Volume bei constantem Druck.* Für Aethylen wurden die offenbar falschen, von Regnault (*a. a. O. S.* 142 u. 318) angeführten Zahlen 0·4106 und 0·4160 durch die richtige ersetzt.

In Spalte 6. Die *theoretischen specifischen Wärmen gleicher Volume bei constantem Druck für den vollkommenen Gaszustand* berechnet nach der Gleichung

$$\gamma' = (n + 5)\ .\ 0{\cdot}034.$$

In Spalte 7. Der *Unterschied* der in Spalte 5 und Spalte 6 aufgeführten Werthe.

In Spalte 8. Die *Zahl der Atome,* die im Molekül enthalten sind.

In Spalte 9. Das *theoretische Verhältniß der beiden specifischen Wärmen* gleicher Volume, derjenigen bei constantem Druck zu derjenigen bei constantem Volum, für den vollkommenen Gaszustand berechnet nach der Gleichung

$$\frac{\gamma'}{\gamma} = \frac{n + 5}{n + 3}.$$

In Spalte 10. Das beobachtete Verhältniß der beiden specifischen Wärmen nach Versuchen von W. C. Röntgen (*Pogg.* 1873, 148, 580 bis 624), dessen kritische Uebersicht der früheren Bestimmungsversuche die unsichere Grundlage der zahlreichen anderweitigen Beobachtungswerthe hervortreten läßt.

1. Namen der Gase.	2. Zusammensetzung.	3. Dichtigkeit.	4. REGNAULT's Zahlen d. spec. Wärmen b. constantem Druck, gleicher Gew.	5. Vol.	6. Theor. specif. Wärmen gleicher Vol. im vollk. Gaszustand.	7. Unterschiede (5. — 6.)	8. Atomzahl.	9. Verhältniß der beiden specifischen Wärmen, berechnet.	10. beobachtet.
Sauerstoff	O^{2}	1·1056	0·21751	0·24049	0·238	0·002	2	1·400	1·4053
Stickstoff	N^{2}	0·9713	0·24380	0·23680	„	−0·001	„	„	
Wasserstoff	H^{2}	0·0692	3·40900	0·23590	„	−0·002	„	„	1·3852
Chlor	Cl^{2}	2·4502	0·12099	0·296	„	0·058	„	„	
Brom	Br^{2}	5·529	0·05552	0·307	„	0 069	„	„	
Stickoxyd	NO	1·0384	0·2317	0·2406	„	0·003	„	„	
Kohlenoxyd	CO	0·9673	0·2450	0·2370	„	−0·001	„	„	
Chlorwasserstoff	HCl	1·2596	0·1852	0·2333	„	−0·005	„	„	
Kohlensäure	CO^{2}	1·5201	0·2169	0·330	0·272	0·059	3	1·333	1·3052
Stickoxydul	$N^{2}O$	1·5201	0·2262	0·345	„	0·073	„	„	
Wasser	$H^{2}O$	0·6219	0·4805	0·299	„	0·027	„	„	
Schweflige Säure	SO^{2}	2·221	0·1544	0·343	„	0·071	„	„	
Schwefelwasserstoff	$H^{2}S$	1·1747	0·2432	0·286	„	0·014	„	„	
Schwefelkohlenstoff	CS^{2}	2·6258	0·1569	0·412	„	0·140	„	„	
Ammoniak	NH^{3}	0·5894	0·5084	0·300	0,306	−0·006	4	1·286	
Phosphorchlorür	PCl^{3}	4·751	0·1347	0·640	„	0·334	„	„	
Arsenchlorür	$AsCl^{3}$	6·272	0·1122	0·703	„	0·397	„	„	
Sumpfgas	CH^{4}	0·5527	0·5929	0·3277	0·340	−0·012	5	1·250	
Chloroform	$CHCl^{3}$	4·1244	0·1567	0·647	„	0·307	„	„	
Siliciumchlorid	$SiCl^{4}$	5·874	0·1322	0·777	„	0·437	„	„	
Titanchlorid	$TiCl^{4}$	6·572	0·1290	0·848	„	0·508	„	„	
Zinnchlorid	$SnCl^{4}$	8·970	0·0939	0·842	„	0·502	„	„	
Holzgeist	$CH^{4}O$	1·1055	0·4580	0·506	0·374	0·132	6	1·222	
Aethylen	$C^{2}H^{4}$	0·9672	0·4040	0·3907	„	0·017	„	„	
Aethylchlorid	$C^{2}H^{5}Cl$	2·223	0·2738	0·609	0·442	0·167	8	1·182	
Aethylbromid	$C^{2}H^{5}Br$	3·766	0·1896	0·714	„	0·272	„	„	
Aethylenchlorid	$C^{2}H^{4}Cl^{2}$	3·4174	0·2293	0·784	„	0·342	„	„	
Alkohol	$C^{2}H^{6}O$	1·5890	0·4534	0·720	0·476	0·244	9	1·167	
Aethylcyanid	$C^{3}H^{5}N$	1·9021	0·4262	0·811	„	0·335	„	„	
Aceton	$C^{3}H^{6}O$	2·0036	0·4125	0·826	0·510	0·316	10	1·154	
Benzol	$C^{6}H^{6}$	2·6942	0·3754	1·011	0·578	0·433	12	1·133	
Essigäther	$C^{4}H^{8}O^{2}$	3·0400	0·4008	1·218	0·646	0·572	14	1·118	
Aether	$C^{4}H^{10}O$	2·5573	0·4797	1·227	0·680	0·547	15	1·111	
Schwefeläthyl	$C^{4}H^{10}S$	3·1101	0·4008	1·246	„	0·566	„	„	
Terpentinöl	$C^{10}H^{16}$	4·6978	0·5061	2·378	1·054	1·324	26	1·069	

Wie die Tabelle zeigt, ist bei nachgewiesenermaßen dem Gesetz von MARIOTTE und GAY-LUSSAC sich annähernden Gasen die Abweichung der gefundenen von den berechneten specifischen Wärmen nicht bedeutend; sie wird dieß bei Gasen, für welche wir aus anderen Gründen auf eine beträchtliche Entfernung von besagtem Gesetze schließen müssen. Es läßt sich demnach der Unterschied der beobachteten und der theoretischen specifischen Wärme ebenfalls als ein Maßstab betrachten für die Abweichung, welche die betreffenden Gase unter den Umständen, unter welchen sie auf ihre specifische Wärme untersucht wurden, von dem Gesetze von MARIOTTE und GAY-LUSSAC zeigen. Hierfür spricht auch, daß die theore-

tisch berechneten specifischen Wärmen fast stets kleiner und mitunter bedeutend kleiner, nie aber bemerkenswerth größer sind als die gefundenen. Denn je weiter ein Gas davon entfernt ist, ein vollkommenes zu sein, je mehr noch molekulare Anziehungen beim Erwärmen zu überwinden sind, um so mehr muß die durch den Versuch gefundene specifische Wärme die berechnete überragen. Auch für das Chlor, welches in einer seiner Verbindungen, der Chlorwasserstoffsäure, hinsichtlich der specifischen Wärme dem obigen Gesetze folgt, wird der Schluß, daß es im freien Zustande dem Gesetze von MARIOTTE und GAY-LUSSAC noch verhältnißmäßig fern steht, durch die zwischen 20° und 200° beobachteten und S. 231 aufgeführten Dichten bestätigt.

Für *chemisch sich nahe stehende Körper*, welche gleichviel Atome im Molekül enthalten, zeigen sich meist durchgreifende Regelmäßigkeiten. Es ist für solche der Unterschied der beobachteten und der für den vollkommenen Gaszustand berechneten specifischen Wärme um so bedeutender, und gewöhnlich zugleich der Siedepunkt um so höher, je größer das Molekulargewicht ist, wie folgende Zusammenstellung lehrt:

Namen der Gase.	Zusammensetzung.	Atomzahl.	Molekulargewicht.	Unterschied der theoret. und beobachteten specif. Wärme.	Siedepunkt.
Chlor	Cl^2	2	71	0·058	Gas
Brom	Br^2	2	160	0·069	47-63°
Kohlensäure . .	CO^2	3	44	0·059	Gas
Schwefelkohlenstoff	CS^2	3	76	0·140	48°
Ammoniak . . .	NH^3	4	14	—0·006	Gas
Phosphorchlorür .	PCl^3	4	137·5	0·334	78°
Arsenchlorür . .	$AsCl^3$	4	181·5	0·397	133°
Sumpfgas . . .	CH^4	5	16	—0·012	Gas
Chloroform . . .	$CHCl^3$	5	119·5	0·307	62°
Siliciumchlorid .	$SiCl^4$	5	170	0·432	59°
Titanchlorid . .	$TiCl^4$	5	190	0·507	135°
Zinnchlorid . . .	$SnCl^4$	5	259·6	0·502	120°
Aethylchlorid . .	C^2H^5Cl	8	64	0·167	11°
Aethylbromid . .	C^2H^5Br	8	109	0·272	41°
Aether	$C^4H^{10}O$	15	74	0·547	34·5°
Schwefeläthyl . .	$C^4H^{10}S$	15	90	0·566	91°
Wasser	H^2O	3	18	0·027	100° } Ausnahme.
Schwefelwasserstoff	H^2S	3	34	0·014	Gas } Ausnahme.

Da mithin Körper von gleicher Atomzahl und entsprechender chemischer Constitution im Allgemeinen um so weiter von den für den vollkommenen Gaszustand geltenden Regeln abweichen, je größer ihr Molekulargewicht ist, so ist daraus zu schließen, daß die im gewöhnlichen Gaszustande zwischen den gleichartigen Molekülen noch stattfindenden Anziehungen unter sonst gleichen Verhältnissen mit der Masse der Mole-

küle wachsen. Ein Ergebniß, welches sich mit einem Grundgesetze der Anziehung in vollständiger Uebereinstimmung befindet.

Die für die seitherigen Zusammenstellungen und Ableitungen benutzten Beobachtungswerthe von Regnault bezüglich der spec. Wärme der Gase gelten für den constanten Druck einer Atmosphäre und wurden aus einer Erwärmung von gewöhnlicher Temperatur bis gegen 200°, beziehungsweise aus einer Abkühlung in umgekehrter Richtung erschlossen, indem die im Oelbade stets annähernd auf 200° erwärmten Gase bei der Durchleitung an ein Calorimeter von 12 bis 15° Mitteltemperatur ihre Wärme abgaben. Die aufgeführten Zahlen bezeichnen demnach die mittlere Wärmecapacität für eine Temperaturerhöhung um 1° zwischen den angegebenen Temperaturgrenzen. Nach den früheren Darlegungen bezüglich der Zusammendrückbarkeit, der Wärmeausdehnung und der Dichte der Gase bei verschiedenen Temperaturen (vergl. S. 213, 225, 229) ist aber nur für die nahezu vollkommenen Gase auch eine bei gleichen Drucken von der Temperatur und bei gleicher Temperatur von der Dichte oder dem Drucke unabhängige Wärmecapacität zu erwarten.

Dem entsprechend fand Regnault (*Mém. de l'acad.* 1862, t. 26) hinsichtlich der *Abhängigkeit der Wärmecapacität von der Temperatur*, daß bei den permanenten Gasen die specifische Wärme sich nicht mit der Temperatur ändert. Es ergab nämlich die *Luft* (*a. a. O.* 107 u. 108) zwischen — 30° bis + 10° 0·23771, zwischen 0° bis 100° 0·23741, zwischen 0° bis 200° 0·2375; der *Wasserstoff* (*a. a. O.* 122 u. 123) zwischen — 30° und + 10° 0·23525, zwischen 0° bis 200° 0·2359. Dagegen zeigte schon die *Kohlensäure* (*a. a. O.* 128) eine beträchtliche Zunahme der spec. Wärme mit steigender Temperatur, nämlich zwischen — 30° bis + 10° 0·28011, zwischen + 10° bis 100° 0·30776, zwischen + 10° bis 210° 0·32974.

Hinsichtlich der *Abhängigkeit der Wärmecapacität vom Druck* oder der Dichte bei gleicher Temperatur fand V. Regnault (*Mém. de l'acad.* 1862, 26, 205 bis 228) für *Luft* bis zum Druck von 12 atm, für *Wasserstoff* bis zum Druck von 9 atm und für *Kohlensäure* bis zum Druck von 11 atm die specifische Wärme unabhängig von der Dichtigkeit. Doch darf ein gleiches Verhalten nicht auch gefolgert werden für weit vom vollkommenen Zustand abstehende Gase, für welche bis jetzt keine Versuche vorliegen, und dasselbe würde sich bei genaueren Bestimmungsmethoden für die Wärmecapacität selbst für Kohlensäure wohl als nicht streng giltig erweisen.

Wenn die Moleküle einatomiger Körper, als welche Quecksilber und Cadmium gelten, wirklich aus einem einzigen seiner ganzen Masse nach gleichartigen Atom bestehen, so kann von einer selbständigen von der Molekularbewegung zu sondernden Atombewegung nicht mehr die Rede sein. Die zur Berechnung der specif. Wärme aufgestellte Gleichung $\gamma' = (n + 5)\ 0{\cdot}034$ verliert dann insoweit ihre Anwendbarkeit, als die spec. Wärme bei constantem Druck solcher einatomiger Moleküle $\gamma' = 5.0{\cdot}034 = 0{\cdot}17$ sein und dieser Werth zugleich die *niederste denkbare specifische Wärme* für den Gaszustand ausdrücken würde. Jedenfalls wäre der experimentelle Nachweis, daß diese spec. Wärme dem Quecksilber oder Cadmium zukomme, der sicherste Beweis nicht nur dafür, daß das Molekül beider Körper wirklich durch *ein* Atom gebildet wird, sondern auch dafür, daß die Moleküle der meisten anderen unzerlegten Körper aus *zwei* Atomen, diejenigen des Phosphors und Arsens aus vier Atomen und nicht aus einem Vielfachen davon bestehen. Alex. Naumann (*Ann. Pharm.* 1867, 142, 282; *J. B.* 1867, 63).

Geschwindigkeit der Bewegungen der Atome.

Nach den S. 273 ff. gegebenen Entwicklungen stehen die nach ihren verschiedenen Verrichtungen zu unterscheidenden drei Antheile der specifischen Wärme vollkommener Gase bei constantem Drucke, nämlich die Ausdehnungswärme, die Moleku-

larbewegungswärme und die Atomenbewegungswärme, in dem constanten Verhältniß von 2 : 3 : n, wo n die Zahl der in dem Molekül enthaltenen Atome bedeutet. Da die Ausdehnungswärme zu äußerer Arbeit verwandt wird, so stellt sich der Gesammtwärmeinhalt eines Gases dar in der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleküle und in der lebendigen Kraft der Bewegung der Atome innerhalb des Moleküls.

Nun ist aber der absolute Nullpunkt für vollkommene Gase zu — 273° C., oder richtiger zu — 274·6° C. (vergl. S. 22) unter der Voraussetzung bestimmt, daß die Wärmeaufnahme eines Gases für gleiche Temperaturerhöhung gleich groß ist. Daraus folgt, daß die in einem Gase enthaltene Wärmemenge der absoluten Temperatur proportional sein muß, und daß die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleküle zur lebendigen Kraft der Bewegungen der Atome innerhalb des Moleküls in demselben Verhältnisse steht, wie die Molekularbewegungswärme zur Atomenbewegungswärme, nämlich in dem Verhältniß von 3 : n.

Für die einfachen Gase, welche zwei gleiche Atome im Molekül enthalten, wie Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, ist das besagte Verhältniß = 3 : 2 und die — bezüglich der Art der Bewegung nachher noch näher zu deutende — Geschwindigkeit der beiden Atome gleich groß anzunehmen.

Es sei nun u die mittlere Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung des Moleküls (für die Secunde ausgedrückt in Metern), v die Geschwindigkeit der beiden Atome. Da die Summe der gleichen Massen beider Atome gleichbedeutend ist mit der Masse des Moleküls, so verhalten sich die bezüglichen lebendigen Kräfte wie die Quadrate der Geschwindigkeiten, folglich:

$$\frac{v^2}{u^2} = \frac{2}{3}, \text{ woraus } v = u\sqrt{\frac{2}{3}} = 0{\cdot}8165 \,.\, u.$$

Nun ist nach Gleichung (35) auf S. 248 die Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung irgend eines Gasmoleküls:

$$u = 485 \text{ m} \sqrt{\frac{273 + t}{273\,\rho}},$$

worin t die Temperatur und ρ das specifische Gewicht des betreffenden Gases bedeutet. Der hier um 273° C. unter dem Eispunkt angenommene absolute Nullpunkt der Wärme ist, wie vorhin bemerkt, richtiger um 274·6° C. unter den Eispunkt zu setzen. Es ergiebt sich sonach die Atomgeschwindigkeit:

$$v_t = 0{\cdot}8165 \,.\, 485 \text{ m} \sqrt{\frac{274{\cdot}6 + t}{274{\cdot}6\,\rho}}. \tag{44}$$

Für 0° geht diese Gleichung über in:

$$v_0 = 0{\cdot}8165 \,.\, 485 \text{ m} \sqrt{\frac{1}{\rho}} = \frac{396 \text{ m}}{\sqrt{\rho}}.$$

Hiernach ergeben sich für die Atomgeschwindigkeiten folgende für 0° geltende Zahlen:

	Geschwindigkeit eines Atoms.	Geschwindigkeit eines Moleküls (nach Clausius).
für Sauerstoff	376 m	461 m
„ Stickstoff	402	492
„ Wasserstoff	1506	1844.

Welcher Art ist nun die Bewegung der Atome? Ein der Bewegung der Moleküle entsprechendes, so zu sagen regelloses Umherfahren der Atome innerhalb der Sphäre ihres Moleküls läßt sich schon aus dem Grunde nicht annehmen, weil sonst zusammengesetztere metamere Gase fortwährend in einander übergehen müßten und man beim Erkalten flüssige Mischungen aller möglichen metameren Verbindungen erhalten müßte, was erfahrungsmäßig nicht der Fall ist. Man ist deßhalb genöthigt, ein Gegen- und Auseinanderschwingen der Atome anzunehmen. Damit dieses statt-

finden kann, muß die gegenseitige Abstoßung zweier Atome mit wachsender Entfernung stärker abnehmen als ihre Anziehung. Die Gleichgewichtslage ist dann diejenige Entfernung, in welcher sich Anziehung und Abstoßung im Gleichgewichte halten, sich wechselseitig aufheben. Die oben bestimmte, für die lebendige Kraft der Bewegung eines Atoms in Betracht zu ziehende Geschwindigkeit ist diejenige, welche einem Atom beim Durchschreiten der Gleichgewichtslage zukommt, ist die s. g. Vibrationsintensität. Mit der Temperatur nimmt die Geschwindigkeit in der Gleichgewichtslage nach Gleichung (44) proportional der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur zu, und zugleich wächst auch die Schwingungsweite. (Nebenbei bemerkt läßt sich hiernach auch einsehen, daß jede Verbindung durch Hitze zersetzbar sein muß, indem bei fortwährender Vermehrung der lebendigen Kraft der Atomenbewegung und damit verbundener Vergrößerung der Schwingungsweite die anziehenden Kräfte von einer gewissen Grenze ab nicht mehr im Stande sein werden, die betreffenden Atome innerhalb der Sphäre des Moleküls zurückzuhalten.) Die Geschwindigkeit der beiden Atome wird von der Gleichgewichtslage aus bei gegenseitiger Annäherung wegen des fortwährend wachsenden Uebergewichts der Abstoßung rasch aber stetig bis zu Null abnehmen; dann kehren die Atome um und werden durch die bis zur Gleichgewichtslage beschleunigend wirkende Abstoßung in dieser wieder ihre ursprüngliche Geschwindigkeit, aber in entgegengesetzter Richtung, erlangt haben. Diese nimmt nun beim weiteren Auseinandergehen nach der größten Abweichung hin wegen der fortwährend zu stärkerem Uebergewicht gelangenden Anziehung rasch bis zu Null ab; es erfolgt dann unter demselben Einfluß die umgekehrte Bewegung. Beim Eintreten in die Gleichgewichtslage haben die Atome wieder ihre ursprüngliche Geschwindigkeit erlangt, deren Quadrat (denselben Körper vorausgesetzt) der in der Bewegung der Atome sich darstellenden Wärmemenge proportional ist.

Weniger einfach gestalten sich die Bewegungsverhältnisse der Atome, wenn, wie das meistens der Fall ist, das Molekül aus mehreren und nicht gleichartigen Atomen zusammengesetzt ist. Da jedoch auch für diese verwickelteren Fälle nach S. 274 die gesammte lebendige Kraft der Atomenbewegungen der Atomenzahl proportional ist, so hat man die lebendigen Kräfte der einzelnen Atome als wenigstens im Ganzen gleich groß anzunehmen. Die dem in der Bewegung eines Atoms sich darstellenden Wärmeinhalte entsprechende Geschwindigkeit ist diejenige, die dem Atom zukommt, wenn die auf dasselbe einwirkenden anziehenden und abstoßenden Kräfte sich das Gleichgewicht halten würden; es ist dieß ebenfalls die als Vibrationsintensität zu bezeichnende Geschwindigkeit. Man hat also, wenn v' und v'' diese Geschwindigkeiten zweier Atome, N' und N'' deren Massen bezeichnen:

$$\frac{N'v'^2}{2} = \frac{N''v''^2}{2}, \text{ woraus } v'' = v'\sqrt{\frac{N'}{N''}}.$$

Nun ist die Gleichung (44) für Wasserstoff, dessen $\rho = 0{\cdot}0692$:

$$v_t' = 0{\cdot}8165 \cdot 485\,\text{m}\sqrt{\frac{274{\cdot}6 + t}{274{\cdot}6 \cdot 0{\cdot}692}},$$

folglich für jedes andere Atom

$$v_t'' = 0{\cdot}8165 \cdot 484\,\text{m}\sqrt{\frac{(274{\cdot}6 + t)N'}{274{\cdot}6 \,.\, 0{\cdot}0692\, N''}},$$

$\frac{N'}{N''}$ ist aber zugleich das Verhältniß der Atomgewichte, und da dasjenige des Wasserstoffs $= 1$ ist, so ist hier $\frac{N'}{N''} = \frac{1}{N''}$. Mithin hat man, wenn N im Allgemeinen das Atomgewicht irgend eines einfachen Körpers, bezogen auf das des Wasserstoffs $= 1$, bezeichnet, als Geschwindigkeit eines Atoms desselben in gasförmigen Verbindungen:

$$v_t = 0{\cdot}8165 \,.\, 485\,\text{m}\sqrt{\frac{274{\cdot}6 + t}{274{\cdot}6 \,.\, 0{\cdot}0692\, N}}. \tag{45}$$

Für 0° geht diese Gleichung über in

$$v_0 = 0{\cdot}8165 \,.\, 485\,\text{m}\sqrt{\frac{1}{0{\cdot}0692 \,.\, N}} = \frac{396\,\text{m}}{\sqrt{0{\cdot}0692 \,.\, N}} = \frac{1506\,\text{m}}{\sqrt{N}}.$$

So wäre z. B. die Geschwindigkeit eines Kohlenstoffatoms in einer gasförmigen Verbindung von 0° (etwa im Grubengas CH^4 oder Aethylen C^2H^4):

$$\mathfrak{v}_0 = \frac{1506 \text{ m}}{\sqrt{12}} = 435 \text{ m}.$$

Die Gleichung (45) besagt, *daß demselben Atom in allen seinen gasförmigen Verbindungen für gleiche Temperaturen gleiche,* nach ihr zu berechnende, *Geschwindigkeit, beziehungsweise Vibrationsintensität zukommt*; diese Gleichung besagt ferner, *daß die Geschwindigkeit oder Vibrationsintensität der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur direct und der Quadratwurzel aus dem Atomgewicht umgekehrt proportional ist.*

Umsetzungswärme bei Gasen.

Der *Gesammtwärmeinhalt* eines Körpers stellt diejenige Wärmemenge dar, welche man bei einer Erwärmung vom absoluten Nullpunkt an — d. h. von derjenigen Temperatur an, bei welcher die Körperbestandtheile sich in Ruhe und zugleich in derjenigen Entfernung befinden, für welche Anziehung und Abstoßung sich das Gleichgewicht halten (vergl. S. 280) — bis zu der ihm zukommenden Temperatur zuführen müßte, soweit dieselbe dabei nicht zur Vollbringung äußerer Arbeit gedient hätte. Man bezeichnet diese in einem Körper enthaltene Gesammtwärmemenge als seine mechanische *Energie E*, als den Energieinhalt des Körpers bei der ihm zukommenden Temperatur unter gegebenem, den mittleren Abstand seiner Moleküle bestimmendem Volum.

Es bezeichne nun E' die Summe der Energieinhalte gegebener Körper vor irgend welchen stattfindenden Umwandlungen, wobei die Leistung äußerer Arbeit ausgeschlossen, beziehungsweise in Abrechnung gebracht sein soll in Form des ihr entsprechenden Wärmebetrags. Ferner bezeichne E'' die Summe der Energie der aus diesen Umwandlungen hervorgegangenen Körper unter den neuen Verhältnissen. Es drückt dann die Differenz $E' - E''$ die durch die betreffenden Umwandlungen erfolgte Gesammtwärmeentwicklung aus. Diese Energiedifferenz ist nur bedingt durch die Anfangszustände und die Endzustände der vor und nach den Umwandlungen vorhandenen Körper, sie ist unabhängig von der Art des Verlaufs dieser Unwandlungen, also z. B. unabhängig von der Reihenfolge, in welcher, und den Temperaturen, bei welchen dieselben sich vollzogen haben.

Bei den experimentellen Untersuchungen der Wärmeentwicklungen bei chemischen Umsetzungen, welche entweder positiv sind und dann als Wärmeentbindungen oder negativ sind und dann als Wärmebindungen bezeichnet werden, hat man die Umwandlungsproducte vielfach wirklich auf die Anfangstemperatur gebracht oder wo dieß nicht anging, als die Anfangstemperatur besitzend durch Anbringung geeigneter Correctionen betrachtet. Diese Energiedifferenz der vor und der nach einer chemischen Umwandlung bei derselben Temperatur gegebenen Körper, der sich umsetzenden Körper und der Umsetzungsproducte von gleicher Temperatur, stellt

nun im Allgemeinen die Summe der Wirkungen verschiedener und verschiedenartiger Ursachen dar. Die verhältnißmäßig einfachsten Verhältnisse bieten für die Betrachtung immerhin die Gase. Zu dem, was von diesen gilt, treten bei Flüssigkeiten und festen Körpern noch weitere die Wärmeentwicklung beeinflussende Umstände.

Für die Chemie ist von ganz besonderem Belang die *Wärmeentwicklung durch gegenseitige Anziehung der Atome.* Wenn nämlich die Atomverbindungen als die eigentlichen chemischen Verbindungen betrachtet werden dürfen, so sind hinsichtlich der bei chemischen Umsetzungen stattfindenden Wärmeentwicklung solche Zahlenwerthe von der größten Bedeutung, welche sich nur auf die durch Trennung und Vereinigung von Molekülbestandtheilen gebundene und entbundene Wärme beziehen. Hierbei sind unter Molekülbestandtheilen elementare Atome oder Verwandtschaftseinheiten bietende Gruppen solcher Atome zu verstehen. Ueber die Wärmeentwicklung durch Anziehung der Atome kann man sich nun nach den Anschauungen der mechanischen Wärmetheorie folgende Vorstellungen machen. Man denke sich zwei Atome in diejenige Entfernung von einander gebracht, in welcher die gegenseitige Anziehung zu wirken beginnt. Es werden dann die beiden *Atome* in Folge dieser wechselseitigen Anziehung *auf einander losstürzen.* Die Summe der hierdurch von den beiden Atomen *gewonnenen lebendigen Kräfte* giebt uns in ihrem Wärmewerth die durch die Anziehung der Atome bewirkte *Wärmeentwicklung.* Die einander genäherten Atome bleiben aber nicht an einander haften, sondern bewegen sich wieder rückwärts aus einander in der Weise, daß dieselben bei der Rückkunft auf der Grenze der Anziehung die durch das Aufeinanderlosstürzen gewonnene lebendige Kraft wieder eingebüßt haben und nun ihre Annäherung von Neuem beginnen. Soll die Trennung der Atome nicht auf Kosten der bei ihrer Annäherung erlangten lebendigen Kraft, sondern durch äußere Einwirkungen bewerkstelligt werden, so ist der Aufwand einer Arbeit nöthig, deren Betrag durch dieselbe Zahl ausgedrückt wird, welche auch die durch die Annäherung erlangte Summe der lebendigen Kräfte der Atome bezeichnet. Setzt man für lebendige Kraft und Arbeit die entsprechenden Wärmewerthe, so besteht demnach der Satz: *zur Trennung der Atome ist dieselbe Wärmemenge aufzuwenden, welche in Folge der Anziehung der Atome bei deren Annäherung entwickelt wurde.*

Dasselbe, was hinsichtlich der Wärmeentwicklung für zwei gleichartige oder ungleichartige Atome gilt, ist auch auf drei und mehrere auszudehnen, wenn auch die Bewegungsverhältnisse hinsichtlich der Bahnen der einzelnen Atome und der wechselnden Vertheilung der gesammten lebendigen Kraft der Bewegungen dadurch verwickelter werden müssen, daß sich eine größere Zahl mindestens theilweise mehrwerthiger und meist ungleichartiger Atome vereinigt. *Allgemein stellt sich die Wärmeentwicklung durch Anziehung von Atomen dar in der bei der Annäherung gewonnenen Summe von lebendigen Kräften.*

Leider fehlt es bis jetzt an Angaben über die Wärmeentwicklung bei der Vereinigung vorher isolirter Atome zu Molekülen. Man würde in

ihnen ein unmittelbares Maß für die Wirkung der Anziehung verschiedener Atome haben und auch Rückschlüsse auf die betreffenden Anziehungen selbst machen können. Die bis jetzt vorliegenden *Versuchswerthe* geben im günstigsten Fall nur *Summen* und *Differenzen* der durch die Anziehung verschiedener Atome hervorgebrachten Wärmewirkungen. Fast durchweg bedürfen die Beobachtungsergebnisse noch einer Befreiung von dem Einflusse anderer Umstände — wie der nachher zu betrachtenden Aenderung der Molekülzahl — um Zahlen zu erlangen, welche nur die durch Trennung und Vereinigung von Molekülbestandtheilen entwickelte Wärme betreffen. Unter der Voraussetzung, daß sowohl den sich umsetzenden Körpern als auch den Umsetzungsproducten der vollkommene Gaszustand zukomme, und daß ferner vor und nach der Umsetzung gleichviel Moleküle vorhanden seien, hängt die bei der Umsetzungstemperatur beobachtete Wärmeentwicklung nur von den Wirkungen der Anziehungen der Atome ab. Wenn sich unter der Voraussetzung des vollkommenen Gaszustandes z. B. ein Molekül AA mit einem Molekül BB zu zwei Molekülen AB umsetzt, so würde die dadurch entwickelte Wärmemenge gleich sein dem Doppelten der bei der Vereinigung eines Atoms A mit einem Atom B entwickelten Wärmemenge, welche durch ab bezeichnet sei, vermindert um die Summe der bei der Vereinigung eines Atoms A mit einem Atom A, und eines Atoms B mit einem Atom B entwickelten Wärmemengen, welche durch aa und bb bezeichnet seien. Es wäre die ganze entwickelte Wärmemenge:

$$W = 2ab - aa - bb.$$

In dem allgemeineren Falle, daß ein vollkommenes Gas AB, wo A und B einfache und zusammengesetzte Atome vorstellen können, sich mit einem anderen vollkommenen Gase CD, wo C und D wiederum einfache und zusammengesetzte Atome vorstellen können, zu den Gasen AC und BD umsetze, deren Mischung ebenfalls vollkommen gasförmig sei, erhält man, wenn ab, cd, ac, bd wie in dem vorhergehenden Beispiel die durch Vereinigung der betreffenden Atome zu Molekülen entbundenen Wärmemengen ausdrücken, bei der Umsetzung $AB + CD = AC + BD$ die Gesammtwärmeentwicklung:

$$W = ac + bd - ab - cd. \tag{46}$$

Als Temperatur der vor und nach der Umsetzung vorhandenen Gase ist hierbei die Umsetzungstemperatur verstanden. Diese Wärmeentwicklung hängt gleich der vorigen nur ab von den durch Trennung und Vereinigung von elementaren oder zusammengesetzten Atomen bedingten Wärmeentwicklungen.

Anders jedoch gestaltet sich, unter fortwährender Voraussetzung des vollkommenen Gaszustands, der Ausdruck für die Abhängigkeit der bei chemischen Umsetzungen entwickelten Wärmemenge, *wenn die Zahl der Moleküle eine Aenderung erleidet*, sei es eine Verminderung oder eine Vermehrung, welch letztere in der Folge als negative Verminderung in Rechnung kommen soll, so daß die abzuleitenden Ausdrücke für beide Fälle Giltigkeit haben. Nach den Anschauungen der mechanischen Wärmetheorie befinden sich die Moleküle aller Gase in gradlinig fortschreitender

Bewegung, und zwar ist die mittlere lebendige Kraft dieser Bewegung, oder, was dasselbe ist, die in der fortschreitenden Bewegung eines Moleküls im Mittel sich darstellende Wärmemenge der s. g. absoluten (von — 274°·6 C., wofür in ganzer Zahl — 275° gesetzt werden soll, an gezählten) Temperatur T proportional. Diese Wärmemenge ist unabhängig von der Zusammensetzung des Moleküls, also auch für verschiedene Gase bei gleicher Temperatur gleich groß und sonst der absoluten Temperatur proportional. Es läßt sich nun der absolute Werth der in der fortschreitenden Bewegung eines Moleküls von einer beliebigen absoluten Temperatur T^0 sich darstellenden Wärmemenge bestimmen. Nach S. 272 beträgt die in dem constanten Verhältniß von 3 : 2 zur Ausdehnungswärme stehende Molekularbewegungswärme für eine Temperaturerhöhung von 1° C. $= \frac{3 \,.\, 0{\cdot}06856}{2}$ $= 0{\cdot}10284$ Wärmeeinheiten. Da es nun im Begriff des absoluten Nullpunkts liegt, daß bei ihm die Molekularbewegung gleich Null ist, und da die Festsetzung desselben auf — 275° C. die Voraussetzung in sich schließt, daß die lebendige Kraft der Molekularbewegung von da ab der absoluten Temperatur proportional wachse, so müssen bei der Erwärmung des bezeichneten Volums eines Gases vom absoluten Nullpunkt bis zu der absoluten Temperatur T^0 $(= 275 + t)$ für die fortschreitende Molekularbewegung aufgewandt werden $0{\cdot}10284\ T$ Wärmeeinheiten. Folglich ist die in der lebendigen Kraft der fortschreitenden Molekularbewegung der obigen Volumeinheit eines Gases bei 760 mm Druck und der absoluten Temperatur T^0 sich darstellende Wärmemenge ebenfalls $= 0{\cdot}10284\ T$ Wärmeeinheiten.

Für chemische Zwecke ist es passender, den Inhalt an Molekularbewegungswärme auf die durch die Molekulargewichte bezeichneten Gasmengen zu beziehen. Die vorstehende Zahl für den Inhalt an Molekularbewegungswärme irgend eines Gases bezieht sich auf das von der Gewichtseinheit Luft bei 0° und 760 mm Druck erfüllte Volum, welches also, da die spec. Gewichte der Gase auf dasjenige der Luft als Einheit bezogen sind, für jedes Gas die durch die betreffende, das spec. Gewicht angebende Zahl ausgedrückte Gewichtsmenge bezeichnet. Da nun für jedes Gas nach den für die spec. Gewichte und die Molekulargewichte üblichen Einheiten das Molekulargewicht das 28·94fache des spec. Gewichts beträgt, so ist auch der auf die Molekulargewichte sich beziehende Inhalt an Molekularbewegungswärme für alle Gase gleich dem 28·94fachen des obigen Zahlenwerths. Mithin ist — indem in der Folge die durch das Molekulargewicht gegebene relative Menge eines Gases kurzweg als ein Gasmolekül bezeichnet werden soll — bei dem durch die absolute Temperatur T^0 bezeichneten Bewegungszustand der Inhalt irgend eines Gasmoleküls an Molekularbewegungswärme $J_m = 28{\cdot}94 \,.\, 0{\cdot}10284\ T = 2{\cdot}976\ T$, also ist nahezu

$$J_m = 3\ T \text{ Wärmeeinheiten.} \qquad (47)$$

Hat man nun m' gleichartige oder ungleichartige Gasmoleküle von der absoluten Temperatur T', so ist deren Gesammtinhalt an Molekularbewegungswärme $= m' \,.\, 3\ T'$. Entstehen aus diesen m' Gasmolekülen von der absoluten Temperatur T' bei chemischer Umsetzung m'' Gasmoleküle von der absoluten Temperatur T'', so ist ferner der jetzige Gesammt-

inhalt an Molekularbewegungswärme $= m'' . 3\ T'$. Folglich ist die durch Aenderung der Zahl und der Temperatur der Moleküle entwickelte Wärmemenge:

$$A_{mt} = m' . 3\ T' - m'' . 3\ T'' = 3\ (m'T' - m''T'') \text{ Wärmeeinheiten.} \quad (48)$$

Unter der vereinfachenden Voraussetzung, daß die Anfangs- und die Endtemperatur, d. h. die Temperatur der vor und der nach der Umsetzung vorhandenen Körper die Umsetzungstemperatur T_u selbst, also $T'' = T' = T_u$ sei, ist die durch Aenderung der Molekülezahl entwickelte Wärmemenge:

$$A_m = m' . 3\ T_u - m'' . 3\ T_u = (m' - m'') . 3\ T_u \text{ Wärmeeinheiten.} \quad (49)$$

Ist $m' = m''$, so ist $A_m = 0$. Ist $m' > m''$, so ist A_m positiv; es findet dann durch Verringerung der Molekülezahl eine Wärmeentbindung, also ein Zuwachs zu der durch Trennung und Vereinigung von Molekülbestandtheilen sich ergebenden Wärmeentwicklung statt. Ist $m' < m''$, so ist A_m negativ; es findet dann durch die Vermehrung der Moleküle eine Wärmeabsorption, also eine Verringerung der durch Trennung und Vereinigung von Molekülbestandtheilen ohnehin sich ergebenden Wärmeentwicklung statt.

Vorstehende Ergebnisse für den Einfluß der Aenderung der Molekülzahl auf die Wärmeentwicklung bei chemischen Vorgängen finden gleichfalls auf die Umsetzung *unvollkommener Gase* Anwendung, da die mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Molekularbewegung für alle Gase, seien dieselben vollkommene oder unvollkommene, durch die absolute Temperatur bezeichnet wird.

Wasserstoff und *Sauerstoff* setzen sich nach E. FRANKLAND (*Ann. Pharm.* CXXIV, 103) oberhalb der Rothgluhe des Eisens zu *Wassergas* um. Schätzt man diesen Wärmegrad zu 500° C., d. h. setzt man $T = 775$, so ist bei der Umsetzung $H^2 + O^2 = 2H^2O$ die allein auf Rechnung der Aenderung der Molekülzahl kommende Wärmeentwicklung nach Gleichung (49) $= 3 . 775 = 2325$ Wärmeeinheiten.

Für dissociationsfähige Körper leitet sich aus hinreichend vorliegenden Dampfdichtebestimmungen die Zersetzungstemperatur (vergl. S. 238) T_u als die Temperatur der halbvollendeten Zersetzung ab, und ist sonach der Zahlenwerth A_m des Einflusses der Aenderung der Molekülzahl auf die Wärmeentwicklung bei der Umsetzungstemperatur bestimmbar. Derselbe hat wegen der Vermehrung der Moleküle stets einen negativen Werth, d. h. es findet durch die Aenderung der Molekülzahl allein eine Wärmeabsorption statt, wie auch folgende Zusammenstellung zeigt:

Namen der Gase.	Zusammensetzung.	Umsetzungsproducte.	$m' - m''$	T_u	A_m
Bromwasserstoffamylen vergl. S. 243.	$C^5H^{10} . HBr$	$C^5H^{10} + HBr$	− 1	519°	−1557 cal.
Jodwasserstoffamylen vergl. S. 244.	$C^5H^{10} . HJ$	$C^5H^{10} + HJ$	− 1	500	− 1500
Phosphorchlorid vergl. S. 245.	PCl^5	$PCl^3 + Cl^2$	− 1	475	− 1425
Schwefelsäurehydrat vergl. S. 245.	SH^2O^4	$SO^3 + H^2O$	− 1	620	− 1860
Untersalpetersäure vergl. S. 242.	N^2O^4	$NO^2 + NO^2$	− 1	335	− 1005

Das *Ozon*molekül ist nach Versuchen von SORET (*Ann. Pharm.* 138, 45 u. 1867, Suppl. 5, 148) aus drei Sauerstoffatomen zusammengesetzt. Bei der Bildung von gewöhnlichem Sauerstoff aus Ozon entstünden demnach gemäß der Umsetzungsgleichung $2\ O^3 = 3\ O^2$ aus zwei Molekülen drei Moleküle und durch diese Aenderung der Molekülzahl würden mithin bei der unbekannten Umsetzungstemperatur T nach Gleichung (49) $= 3\ (2 - 3)\ T = -3\ T$ Wärmeeinheiten entwickelt, d. h. $3\ T$ Wärmeeinheiten absorbirt, abgesehen von den aus sonstigen Gründen etwa stattfindenden Wärmevorgängen.

Für die Anwendung der Gleichung (49) ist die Kenntniß der Umsetzungstemperatur erforderlich, die nun meistens mangelt. Es ist aber die Bestimmung des Einflusses der Aenderung der Molekülzahl auf die Wärmeentwicklung unter gegebenen Verhältnissen auch möglich, wenn die Umsetzungstemperatur nicht bekannt ist. Es werde, wie bei den von FAVRE und SILBERMANN und von Anderen vorliegenden Versuchen, als Anfangstemperatur, d. h. als Temperatur der vor der Umsetzung vorhandenen Körper, und zugleich als Endtemperatur, d. h. als Temperatur der nach der Umsetzung vorhandenen Körper, die gleiche unterhalb der Umsetzungstemperatur liegende Temperatur vorausgesetzt. Nach dem die Aequivalenz zwischen Wärme und zwischen chemischer und physikalischer Arbeit ausdrückenden von BERTHELOT (*Ann. Chim. phys.* [4] 6, 294; *J. B.* 1865, 47) formulirten Satze: „wenn ein System einfacher oder zusammengesetzter Körper unter bestimmten Verhältnissen gegeben ist und dasselbe physikalische oder chemische Aenderungen erfährt, welche das System in einen neuen Zustand überführen, ohne daß dabei äußere mechanische Wirkungen vollbracht werden, so hängt die bei diesen Aenderungen erzeugte oder absorbirte Wärmemenge einzig und allein von dem Anfangszustande und dem Endzustande des Systems ab, ist aber dieselbe, welches auch die Art und die Folge der Zwischenzustände sein mag", ist es alsdann für die gesammte Wärmeentwicklung, für die ganze Energiedifferenz zwischen den vor und den nach der Umsetzung vorhandenen Körpern, vollkommen gleichgiltig, bei welcher Temperatur die Umsetzung stattgefunden hat. Um nun die für die Wärmeentwicklung gefundene Zahl des Einflusses der Aenderung der Molekülzahl bei der vorliegenden Anfangs- und Endtemperatur zu entkleiden, hat man in Gleichung (48) für T eben diese Temperatur einzusetzen.

So entspringen bei der durch die Gleichung $2\ H^2 + O^2 = 2\ H^2O$ ausgedrückten Umsetzung, wenn man als Anfangs- und als Endtemperatur die gewöhnliche Temperatur von 15° C. annimmt, von der gesammten Wärmeentwicklung der Aenderung der Molekülzahl $(3 - 2) \cdot 3 \cdot (275 + 15) = 870$ Wärmeeinheiten. Oder mit anderen Worten: von der gesammten Energiedifferenz zwischen 4 Gewichtseinheiten Wasserstoff und 32 Gewichtseinheiten Sauerstoff von 15° einerseits und 36 Gewichtseinheiten Wassergas von derselben Temperatur andererseits kommen 870 Wärmeeinheiten auf Rechnung der Aenderung der Molekülzahl.

Für die Aenderung der Molekülzahl bei vollständiger *Verbrennung durch Sauerstoff* lassen sich für sämmtliche Glieder derselben homologen Reihe gültige Formeln aufstellen und hiernach auch entsprechende Ausdrücke für die durch alleinige Aenderung der Molekülzahl bedingte Wärmeentwicklung gewinnen, wenn diese bei einer beliebigen absoluten Temperatur T als Anfangs- und Endtemperatur, wofür selbstverständlich auch jede Verbrennungstemperatur gesetzt werden darf, betrachtet wird. In der folgenden Tabelle ist die Verbrennung von je *einem* Molekül, d. h. von der durch das Molekulargewicht ausgedrückten Menge in Betracht gezogen. Es wird hierdurch die vergleichende Uebersicht erleichtert, wenn auch in den Umsetzungs-

gleichungen und für die Aenderung der Molekülzahl (vielleicht die Vorstellung etwas störende, aber die Richtigkeit der Ergebnisse nicht beeinträchtigende) Bruchtheile von Molekülen vorkommen.

	m'	m''	$m'-m''$	A_m
Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n+2}	$\frac{3}{2}+\frac{3n}{2}$	$2n+1$	$\frac{1-n}{2}$	$\frac{1-n}{2}\cdot 3\,T$
Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n}	$1+\frac{3n}{2}$	$2n$	$\frac{2-n}{2}$	$\frac{2-n}{2}\cdot 3\,T$
Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n-6}	$\frac{3n}{2}-\frac{1}{2}$	$2n-3$	$\frac{5-n}{2}$	$\frac{5-n}{2}\cdot 3\,T$
Alkohole, Aether $C^nH^{2n+2}O$	$1+\frac{3n}{2}$	$2n+1$	$-\frac{n}{2}$	$-\frac{n}{2}\cdot 3\,T$
Aldehyde $C^nH^{2n}O$	$\frac{1}{2}+\frac{3n}{2}$	$2n$	$\frac{1-n}{2}$	$\frac{1-n}{2}\cdot 3\,T$
Säuren, Aether $C^nH^{2n}O^2$	$\frac{3n}{2}$	$2n$	$-\frac{n}{2}$	$-\frac{n}{2}\cdot 3\,T$

Wie die Tabelle lehrt, findet für Alkohole, Säuren und Aether schon bei der Verbrennung des Anfangsglieds eine Vermehrung der Moleküle und hierdurch eine Verringerung der sonstigen Wärmeentwicklung statt. Dasselbe tritt auch für die höheren Glieder der übrigen Reihen ein. Für sämmtliche Reihen entspricht einem Zuwachs von n CH^2 ein Zuwachs der durch alleinige Aenderung der Molekülzahl bedingten Wärmeentwicklung von $-\frac{n}{2}\,.\,T$. Dieses Ergebniß läßt sich auch direct aus der Verbrennungsgleichung

$$(n\,CH^2) + n\,O^2 + \frac{n}{2}\,O^2 = n\,CO^2 + n\,H^2O$$

ableiten, nach welcher

$$m' - m'' = n + \frac{n}{2} - (n + n) = -\frac{n}{2}.$$

Aus dem Umstande, daß bei bestimmter Anfangs- und Endtemperatur die gesammte Wärmeentwicklung, d. h. die Energiedifferenz der vor und der nach der Umsetzung vorhandenen Körper dieselbe ist, bei welcher Temperatur die Umsetzung auch stattfinde, darf man jedoch nicht schließen, daß die gesammte *Wärmeentwicklung bei verschiedenen Umsetzungstemperaturen* gleich groß sei. In dieser Hinsicht drückt BERTHELOT (*Ann. chim. phys.* [4] 6, 303; *J. B.* 1865, 49) die Abhängigkeit der Umsetzungswärme von der Umsetzungstemperatur durch die folgende Gleichung (50) aus. Ist Q_t die Wärmeentwicklung bei der Umsetzungstemperatur t^0, Q_τ diejenige bei der Umsetzungstemperatur τ^0, so ist

$$Q_\tau = Q_t + U - V, \tag{50}$$

worin U die Summe der Wärmecapacitäten der vor der Umsetzung und

V diejenige der nach der Umsetzung vorhandenen Gase zwischen den Temperaturgrenzen t^0 und τ^0 bezeichnen. Die Differenz $U - V$ schließt den mit der Temperatur steigenden Zuwachs des Einflusses der Aenderung der Molekülzahl in sich, da die Zunahme der Molekularbewegungswärme für 1^0 Temperaturerhöhung in der spec. Wärme einbegriffen ist. Berthelot (*Ann. chim. phys.* [4] 6, 316; *J. B.* 1865, 52) ist der Meinung, daß für vollkommene Gase die Summe der Wärmecapacitäten der vor der Umsetzung vorhandenen Körper gleich sei der Summe der Wärmecapacitäten der Umsetzungsproducte, daß also für den vollkommenen Gaszustand $U - V = 0$, folglich $Q_\tau = Q_t$ sei. Da aber die Wärmecapacität auch von der Zahl der Moleküle abhängt, so trifft die Annahme von Berthelot jedenfalls nicht zu, wenn die Molekülzahl bei der Umsetzung eine Aenderung erleidet, und es wird dann die Wärmeentwicklung für verschiedene Umsetzungstemperaturen ebenfalls verschieden groß sein. In Anwendung dieser irrigen Voraussetzung auf die Umsetzung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasserdampf nimmt Berthelot an, daß die zwischen 120 und 220° 0·48 betragende spec. Wärme des Wasserdampfs für den vollkommenen Gaszustand auf 0·57 steige (vergl. *Ann. chim. phys.* [4] 6, 301, 319). Es ist aber in Hinsicht auf die durch die mechanische Wärmetheorie über das Wesen der Gase ausgebildeten Vorstellungen durchaus unzulässig, anzunehmen, daß die spec. Wärme desselben Körpers im vollkommenen Gaszustand, wo keine Molekularanziehungen mehr zu überwinden sind, größer sei als im unvollkommenen Gaszustand, in welchem für Ueberwindung der wechselseitigen Anziehung der Moleküle noch Wärme verbraucht wird.

Es läßt sich die Gleichung $Q_\tau = Q_t + U - V$ auch anwenden, wenn t und τ nicht Umsetzungstemperaturen, sondern t eine gewisse Anfangs- und Endtemperatur, τ eine andere Anfangs- und Endtemperatur bezeichnen und man die Energiedifferenz der vor und nach der Umsetzung vorhandenen Körper bei der Temperatur τ^0 auf diejenige bei der Temperatur t^0 beziehen will. In dem ganz allgemeinen Fall, daß zwischen t^0 und τ^0 auch Zustandsänderungen sowohl der vor der Umsetzung als der nach der Umsetzung vorhandenen Körper stattfinden können, bedeutet dann U den (durch Zustandsänderungen und Wärmecapacitäten) sich ergebenden, in Wärmeeinheiten ausgedrückten Energiezuwachs der *vor* der Umsetzung vorhandenen Körper bei einer Temperaturerhöhung von t^0 auf τ^0; und V bedeutet den (durch Zustandsänderungen und Wärmecapacitäten) sich ergebenden Energiezuwachs der *nach* der Umsetzung vorhandenen Körper bei einer Temperaturerhöhung von t^0 auf τ^0. Es ist dann in der Differenz $U - V$ der Unterschied des bei den verschiedenen Temperaturen t^0 und τ^0 auch verschieden großen Einflusses der Aenderung der Molekülzahl auf die gesammte Wärmeentwicklung mit berücksichtigt, da die betreffenden Wärmecapacitäten die Aenderungen der Molekularbewegungswärmen in sich schließen.

Bei der Zersetzung dissociationsfähiger Gase wird die bei der Bildung aus den Zersetzungsproducten frei werdende Wärme wieder gebunden. So fand Marignac (*N. Arch. ph. nat.* 33, 169; *J. B.* 1868, 71), daß 1 g *Salmiak* bei der Vergasung zwischen 400 und 500°, bei welcher Temperatur derselbe nach S. 235 vollständig in Ammoniak und Chlorwasserstoff gespalten ist, etwa 706 Wärmeeinheiten verbraucht. Die Verbindungswärme des Ammoniakgases mit Chlorwasserstoff ist nach Favre und Silbermann (*J. B.* 1853, 14) 743·5 cal bei gewöhnlicher Temperatur und würde 715 cal bei 350° betragen. Die Wärmeentbindung bei der Bildung des Salmiaks stimmt also überein mit der Wärmebindung bei der Zersetzung, welch' letztere bedeutend größer ist als die bekannten Verdampfungswärmen verschiedener Verbindungen und auch daher nicht allein auf Rechnung einer bloßen Verdampfung des Salmiaks gesetzt werden darf.

In den vorstehenden Entwicklungen sind die verschiedenen Umstände dargelegt, durch welche die Wärmeentwicklung bei chemischen Umsetzungen von Gasen beeinflußt sein kann. Hierdurch ist ein Urtheil angebahnt über die Bedeutung der betreffenden Beobachtungswerthe für Wärmeentwicklungen, insbesondere über die Fälle, in welchen letztere als eine Summe von verschiedenartigen Wirkungen betrachtet werden müssen, die sich nun freilich nicht immer vollständig in alle einzelnen Summanden scheiden läßt. Nachfolgend sind nur *wirklich beobachtete Wärmewirkungen bei Zersetzung und Umsetzung von Gasen* zusammengestellt:

Durch die Verbrennung von *Chlor* in einer Atmosphäre von *Wasserstoff* hat J. THOMSEN (*Deutsche Ges. Ber.* 1871, 942; *J. B.* 1871, 72) die Wärmeentwicklung bei der Bildung der durch das Molekül HCl ausgedrückten *Salzsäure*menge aus den Elementen zu + 22001 Wärmeeinheiten gefunden. Sonach ist der durch nachstehende Umsetzungsgleichung ausgedrückte chemische Vorgang mit der beigeschriebenen Wärmeentwicklung verknüpft

$$H^2 + Cl^2 = 2\ HCl\ \ldots\ 44002\ \text{cal.}$$

Diese Wärmeentwicklung setzt sich aber zusammen (vergl. S. 288) aus den negativen Wärmeentwicklungen bei Trennung der beiden Wasserstoffatome ($-\ h\,h$) und der beiden Chloratome ($-\ cl\ cl$) und der doppelten Wärmeentwicklung bei Vereinigung eines Chloratoms mit einem Wasserstoffatom ($+\ h\ cl$), so daß

$$2\ h\ cl - h\ h - cl\ cl = 44002\ \text{cal.}$$

Da diese Gleichung 3 unbekannte Größen enthält, so läßt sich keine derselben bestimmen.

Statt der obigen Zahl 22001 hatten FAVRE und SILBERMANN (*J. B.* 1853, 18) die Zahl 23783 und ABRIA die Zahl 24010 cal für die Bildungswärme des Chlorwasserstoffs nach ungenaueren Methoden gefunden.

Die *Bildungswärme* eines Moleküls *Wasser* von gewöhnlicher Temperatur aus den gasförmigen Elementen, oder vielmehr die Energiedifferenz zwischen zwei Gewthl. Wasserstoff und 16 Gewthl. Sauerstoff bei gewöhnlichem Druck einerseits und den hieraus durch chemische Umsetzung sich bildenden 18 Gewthl. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur hat J. THOMSEN (*Deutsche Ges. Ber.* 1871, 944; *J. B.* 1871, 72) durch Verbrennung von Sauerstoff in einer Atmosphäre von Wasserstoff nach Anzündung durch den Inductionsfunken bestimmt zu 68376 Wärmeeinheiten. Hiernach liefert die Umsetzung

$$2\ H^2 + O^2 = 2\ H^2O\ \ldots\ 136752\ \text{cal bei } 15^0.$$

Hieraus läßt sich die Energiedifferenz zwischen gasförmigem Wasser von z. B. 200° und den Componenten Wasserstoff und Sauerstoff von derselben Temperatur unter gewöhnlichem Druck in folgender Weise ableiten:

Da die specifische Wärme des Wasserstoffs = 3·409, diejenige des Sauerstoffs = 0·2175 ist, so bedürfen für eine Temperaturerhöhung von 15° auf 200°, also um 185°:

4 Gewth.	Wasserstoff	= 4 . 185 . 3·409	= 2522·66 Wärmeeinheiten.
32 „	Sauerstoff	= 32 . 185 . 0·2175	= 1299·6 „
		Folglich ist U	= 3822·26 Wärmeeinheiten.

Da ferner die specifische Wärme des Wassers = 1, dessen Verdampfungswärme bei 100⁰ = 536·5, die spec. Wärme des Wasserdampfs = 0·4805 ist nach zum Theil bis über 200⁰ sich erstreckenden Beobachtungen von V. REGNAULT (*Mém. de l'acad.* 1862, t. 26, 178), so bedürfen 36 Gewichtstheile Wasser von 15⁰ bei dem Uebergang in Wasserdampf von 200⁰:

		Wärmeeinheiten.
Für die Erwärmung von 15⁰ auf 100⁰ .	= 36 . 85 . 1	= 3060
Für den Uebergang aus Wasser von 100⁰ in Dampf von 100⁰	= 36 . 536·5	= 19314
Für die Erwärmung des Dampfs von 100⁰ auf 200⁰	= 36.100.0·4805	= 1729·8
	Folglich ist	V = 24103·8.

Es ist aber nach Gleichung (50) auf S. 287

$$Q_{200} = Q_{15} + U - V = 136752 + 3822{\cdot}26 - 24103{\cdot}8 = 116470{\cdot}46 \text{ Wärmeeinheiten.}$$

Würde die Umsetzung zwischen 4 Gewichtstheilen Wasserstoff und 36 Gewichtstheilen Sauerstoff zu Wasser das eine mal bei 15⁰, das andere mal bei 200⁰ bewerkstelligt werden, so würde die Wärmeentwicklung ebenfalls im ersteren Falle 136752, im letzteren 116470·5 Wärmeeinheiten betragen.

Da mithin die Umsetzung

$$2\,H^2 + O^2 = 2\,H^2O \ldots 116470{\cdot}5 \text{ cal bei } 200^0$$

liefert, so besteht für diese Temperatur die Gleichung:

$$2\,h_2o - 2\,hh - oo = 116470{\cdot}5 - 1425 = 115045{\cdot}5 \text{ cal,}$$

worin h_2o die Wärmeentbindung bei der Vereinigung von 1 Sauerstoffatom mit 2 Wasserstoffatomen, hh die Wärmeentbindung bei der Vereinigung zweier vorher isolirter Wasserstoffatome, oo die Wärmeentbindung bei der Vereinigung zweier Sauerstoffatome vorstellt. 1425 cal ist die auf Rechnung der Verringerung der Molekülzahl zu setzende Wärmemenge, die nach Gleichung (49) auf S. 285 für den vorliegenden Fall sich ausdrückt durch

$$A_m = 3\,(3 - 2)\,(275 + 200) = 3 \,.\, 475 = 1425 \text{ cal.}$$

Zugleich ergiebt sich für das angeführte Beispiel ein Unterschied der den verschiedenen Temperaturen zugehörigen Energiedifferenzen von 20281·5 Wärmeeinheiten in Folge der bei diesen verschiedenen Temperaturen gleichfalls verschiedenen Molekularverhältnisse oder physikalischen Zustände der sich umsetzenden Körper und der Umsetzungsproducte.

Statt der obigen Zahl 68376 hatten früher für die Bildungswärme eines Moleküls Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gefunden: FAVRE und SILBERMANN (*Ann. Chim. Phys.* [3] 34, 399; *J. B.* 1853, 18) 68924 cal; DULONG 69486 cal; HESS 69584 cal; GRASSI 69332 cal; ANDREWS 67616 cal.

Auf indirectem Wege ist die *Bildungswärme* eines Moleküls *Ammoniak*, welches sich nicht direct aus Wasserstoff und Stickstoff zusammensetzen läßt, gefunden worden von J. THOMSEN (*Deutsche Ges. Ber.* 1871, 944; *J. B.* 1871, 72) zu 26707 cal für gewöhnliche Temperatur. Es würde sonach die Umsetzung

$$N^2 + 3\,H^2 = 2\,NH^3 \ldots 53414 \text{ cal bei } 15^0$$

entwickeln; oder die Zersetzung des Ammoniaks durch den elektrischen Strom

$$2\,NH^3 = N^2 + 3\,H^2 \,.\,.\, - 53414 \text{ cal bei } 15^0,$$

d. h. die Energiedifferenz zwischen 2 Molekülen Ammoniak einerseits und 1 Mol. Stickstoff und 3 Mol. Wasserstoff andererseits beträgt bei gewöhnlicher Temperatur 53414 cal. Es besteht sonach, da nach Gleichung (49) auf S. 285 die durch Verminderung der Molekülzahl entbundene Wärmemenge

$$Am = (4 - 2)\; 3\; (275 + 15) = 1740 \text{ cal},$$

für gewöhnliche Temperatur die Gleichung:

$$2\, n\, h_3 - n\, n - 3\, h\, h = 53414 - 1740 = 51674 \text{ cal},$$

worin den gebrauchten Zeichen eine entsprechende Bedeutung zukommt, wie in den vorhergehenden Beispielen.

Statt der obigen Zahl 26707 hatten früher für die Bildungswärme eines Moleküls Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur gefunden: Favre und Silbermann (*Ann. Chim. Phys.* [3] 37, 461) 22727 cal und Favre 25931 cal.

In nachfolgender Tabelle sind die bis jetzt beobachteten *Wärmeentwicklungen bei der Umsetzung gasförmiger Elemente zu gasförmigen Producten* oder, wie man sich auch auszudrücken pflegt, die Bildungswärmen gasförmiger Körper aus gasförmigen Elementen zusammengestellt nach Untersuchungen von J. Thomsen (*Deutsche Ges. Ber.* 1873, 1533) in der von diesem gewählten abgekürzten Bezeichnungsweise, nach welcher die Reactionen ausgedrückt werden durch die Formel $Q = (A, B, C, \ldots)$, worin Q die Wärmeentwicklung bedeutet, indem die getrennten Körper A, B, C .. auf einander einwirken unter Erzeugung von Verbindungen, die ohne nähere Erläuterung aus dieser Formel erkennbar sind. Zur ausführlichen Veranschaulichung der wirklich statthabenden Vorgänge wären, wie auf den zunächst vorstehenden Seiten, die vollständigen Umsetzungsgleichungen zu construiren und der den hierdurch gegebenen wirklich einwirkenden Mengen entsprechende Wärmebetrag aus den in nachstehender Zusammenstellung aufgeführten je ein Molekül des Products zusammensetzenden Mengen der Bestandtheile abzuleiten.

Dabei ist zu bemerken, daß ein Theil der Reactionen, wie die mit einer Wärmebindung verknüpften, in Wirklichkeit nicht direct ausführbar ist, sondern nur auf indirectem Wege erfolgen kann. Ganz allgemeingiltig bezeichnet aber die aufgeführte Wärmeentwicklung den in Wärmeeinheiten ausgedrückten Minderbetrag der Energie eines Moleküls der entstehenden Verbindung gegenüber den in ihm enthaltenen Mengen der noch getrennt gedachten Bestandtheile. Ist dieser Energieunterschied negativ, so besagt dieß, daß um seinen, Wärmeeinheiten bezeichnenden, Zahlenwerth der Energieinhalt eines Moleküls der Verbindung größer ist als die Gesammtenergie der es zusammensetzenden Mengen der einzelnen Bestandtheile.

Beigefügt sind auch zwei neuerdings von Berthelot (*Compt. rend.* 1874 78, 205) erhaltene Zahlenwerthe.

Energiedifferenz gasförmiger Verbindungen und der in ihnen enthaltenen Mengen der gasförmigen Bestandtheile.

Product.	Abgekürzte Bezeichnung der Reaction.	Wärmeentwicklung. J. Thomsen.	Berthelot.
Wasserdampf von 200°.	(H^2, O)	+ 58235 cal.	
Unterchlorige Säure.	(Cl^2, O)	— 18040	
Chlorwasserstoff.	(Cl, H)	+ 22000	
Bromwasserstoff.	(Br, H)	+ 8440	
Jodwasserstoff.	(J, H)	— 6040	
Ammoniak.	(N, H^3)	+ 26710	
Stickoxydul.	(N^2, O)	— 18320	
Untersalpetersäure.	(NO, O)	+ 19570	+ 19400
Stickoxyd.	(N, O)		— 43400

Gasförmige Molekülverbindungen.

Nach Alex. Naumann (*Deutsche Ges. Ber.* 1869, 345 und „*Ueber Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen*“, *Heidelberg* bei C. Winter 1872, 29 bis 36).

Nach S. 11 ff. dargelegten Ausführungen wird ein Körper in den Gaszustand übergehen, wenn durch Temperaturerhöhung die lebendige Kraft der Molekularbewegung so groß geworden ist, daß sie die Anziehung eines Moleküls durch sämmtliche übrige Moleküle zu überwinden vermag. Es wird ferner dieser Uebergang in Gasform dann stets ohne Zersetzung stattfinden, wenn die der Molekularbewegung entsprechende lebendige Kraft der Bewegungen der Molekülbestandtheile nicht ausreicht, um die Anziehung der Bestandtheile zu überwinden. Es steht aber der Vorstellung durchaus nichts entgegen, daß bei bestimmten Temperaturen auch für eine Molekülverbindung die lebendige Kraft der zusammengesetzten Moleküle groß genug sein kann, um die Anziehung jedes einzelnen derselben durch alle übrigen zu überwinden, ohne daß deßhalb die lebendige Kraft der Bewegungen der Bestandtheile ausreicht, um das Molekül in die es zusammensetzenden Einzelmoleküle zu zerlegen. *Es kann daher auch für eine Molekülverbindung die Temperatur des Uebergangs in Gasform niedriger liegen als die Zersetzungstemperatur.*

Wenn für das als Molekülverbindung betrachtete Phosphorpentachlorid die Anziehung des Moleküls PCl^3 zum Molekül Cl^2 so stark ist, daß sie bei bestimmten Temperaturen nicht überwunden werden kann durch die lebendige Kraft der Bewegungen, vermöge welcher PCl^3 und Cl^2 sich von einander zu entfernen streben, und wenn zugleich bei denselben Temperaturen die lebendige Kraft des zusammengesetzten Moleküls PCl^3,Cl^2 die Anziehung desselben durch alle übrigen Moleküle PCl^3,Cl^2 zu überwinden vermag, so wird das Phosphorpentachlorid als solches die Gasform annehmen, ohne in die beiden es zusammensetzenden Moleküle PCl^3 und Cl^2 zu verfallen.

Was das wirkliche Vorkommen von gasförmigen Molekülverbindungen anlangt, so ist dasselbe gerade an dem eben angeführten Beispiel des Phosphorpentachlorids für die Anhänger der ausschließlichen Dreiwerthig-

keit des Phosphors durch die S. 244 aufgeführten Thatsachen schon erwiesen. Wer die Fünfwerthigkeit des Phosphors zuläßt, für den ist natürlich der Beweis des Vorkommens von Phosphorpentachlorid in Gasform noch kein Nachweis des wirklichen Bestehens gasförmiger Molekülverbindungen. Aber nach S. 232 u. 233 ist das Vorkommen von Verbindungen der Essigsäuremoleküle $C^2H^4O^2$ unter sich im Dampfe der Essigsäure bei nicht allzu hoher Temperatur erwiesen. Auch die Anhänger der wechselnden Valenz werden den damit gelieferten *Nachweis des wirklichen Bestehens von Molekülverbindungen in Gasform* anerkennen müssen, oder genöthigt sein, die Werthigkeiten etwa des Kohlenstoffs über die bisher von ihnen festgestellte Grenze zu erhöhen. Selbst A. Geuther (*Lehrbuch der Chemie* 1870, 16), welcher in der Annahme verschiedener Valenzen desselben Elementatoms weiter geht als andere Anhänger der wechselnden Valenz und z. B. dem Natrium die Werthigkeiten I, II, III, IV und V zuschreibt, hat bezüglich der Werthigkeit des Kohlenstoffatoms die Zahl IV. nicht überschritten.

Temperatur und Molekulargrösse fester Körper.

Im festen Körperzustand (vergl. über das Wesen desselben S. 11) befinden sich Moleküle in fortwährender schwingender Bewegung um gesicherte Gleichgewichtslagen. Es ist nun eine allgemein beobachtete Erscheinung, daß bei der Berührung von Gasen mit nicht auf sie einwirkenden festen Körpern von gleicher Temperatur keine Temperaturänderung eintritt. Diese Thatsache gestattet in Hinsicht auf die S. 23 bis 28 gegebenen Entwicklungen den Schluß zu ziehen, *daß die mittlere lebendige Kraft der Molekularbewegung auch für die festen Körper bei derselben Temperatur gleich derjenigen bei den Gasen und wie bei diesen der absoluten, von — 275° C. an gezählten, Temperatur proportional ist.*

Hiermit ist nun keineswegs gesagt, daß für die nämliche chemische Substanz die Moleküle im festen Körperzustand auch identisch seien mit den Molekülen in Gasform. Im Gegentheil liegen vielfache Anhaltspunkte dafür vor, daß in fester Form die als Ganzes sich selbständig bewegenden Moleküle aus einer größeren Zahl der in Gasform bestehenden Moleküle oder der nach den festgestellten Atomgewichten der Elemente kleinstmöglichen chemischen Grundmoleküle (vergl. S. 65) zusammengesetzt sind, daß also das Molekül im festen Körperzustand als eine Molekülverbindung der Gasmoleküle oder kleinstmöglichen chemischen Grundmoleküle aufzufassen ist. Die dießbezüglichen nachher, zum Theil an Beispielen, näher zu erläuternden Beobachtungen betreffen die sogenannte abnorme allzugroße Dichte der Dämpfe in der Nähe des Siedepunkts, den Polymorphismus, die Wärmecapacität, die Wärmewirkungen bei der Krystallisation anfänglich amorpher Niederschläge, die Circularpolarisation, den Isomorphismus und die Beschaffenheit von Aetzfiguren.

Die eingehender untersuchten *Dampfdichten* des unterhalb 16·7° festen Eisessigs (vergl. S. 232) beweisen, daß sogar schon in Gasform, also im Allgemeinen bei höherer Temperatur, sich ein Theil der Essigsäuremoleküle $C^2H^4O^2$ zu complicirten Molekülen gruppirt. Es muß dieß um so mehr in fester Form bei bedeutend niedrigerer Temperatur, d. h. bei beträchtlich verringerter lebendiger Kraft der gegen die Vereinigung der Grundmoleküle wirkenden Bewegungen der Fall sein. Ebenso weisen die Dampfdichten des Schwefels bei verschiedenen Temperaturen (vergl. S. 231) darauf hin, daß selbst bis weit oberhalb des Siedepunkts des Schwefels, bis gegen 700°, in dem Dampfe desselben Moleküle vorkommen, welche ein Vielfaches des bei 800 bis 1000° ausschließlich bestehenden Moleküls S^2 sind. Auch die beobachteten Dampfdichten des Selens (vergl. S. 231) sprechen selbst für 860° und 1040° für das Vorhandensein von Gruppen des bei 1420° ausschließlich anzunehmenden Moleküls Se^2. Wenn also sogar bei verhältnißmäßig hohen Temperaturen und in Gasform die Bedingungen für die Bildung complicirterer Moleküle gegeben sind, so müssen dieselben bei um Hunderte von Graden niedrigeren Temperaturen in überaus reicherem Maße vorhanden sein.

Für die Zusammensetzung der Moleküle der festen Körper aus einer größeren Anzahl von Gasmolekülen oder nach den festgestellten Atomgewichten der Elemente kleinstmöglichen Molekülen sprechen auch die verschiedenen Eigenschaften mit dem nämlichen Namen belegter fester Körper oder mit anderen Worten die verschiedenen Modificationen des nämlichen festen Körpers bei Gleichheit des Gasmoleküls oder kleinstdenkbaren Moleküls. Das wasserfreie Natriumsulfat, welches man durch Trocknen des Glaubersalzes $Na^2SO^4,10\,H^2O$ bei gewöhnlicher Temperatur und noch zwischen 32° und 32·5° erhält, ist nach Beobachtungen von L. C. de Coppet (*Compt. rend.* 1874, 78, 194) in seinem ganzen Verhalten nicht identisch mit dem über 33° aus dem Glaubersalz entstehenden wasserfreien Natriumsulfat. Die erstere Modification veranlaßt stets die sofortige Ausscheidung von Glaubersalz in Berührung mit übersättigten Lösungen desselben. Die zweite hat nicht nur nicht diese Eigenschaft, sondern man kann durch Lösen derselben in kaltem Wasser unter Vermeidung von Erwärmung übersättigte Glaubersalzlösungen erhalten. Auch verwandelt sich die erstere Modification in die zweite, wenn man sie wenig über 33° erwärmt.

Das Quecksilberjodid HgJ^2 krystallisirt roth und quadratisch aus Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur und sublimirt gelb und rhombisch; das Calciumcarbonat $CaCO^3$ krystallisirt als Aragonit rhombisch aus einer Lösung in kohlensäurehaltigem Wasser bei 100° und rhomboëdrisch bei gewöhnlicher Temperatur. Diese Verschiedenheiten können nur zurückgeführt werden auf eine verschiedene Gruppirung identischer Gasmoleküle, wie HgJ^2, oder als kleinste denkbarer Moleküle, wie $CaCO^3$, zu zusammengesetzteren Molekülgruppen, zu Krystallmolekülen, welche die kleinsten Mengen eines Krystalls bezeichnen, die als solcher für sich bestehen. Rothes und gelbes Quecksilberjodid stellen verschiedene innere Verbindungen gleichartiger Grundmoleküle HgJ^2 dar. Aragonit und Kalkspath sind aus dem nämlichen Bestandtheil $CaCO^3$ aufgebaut, nur in verschie-

dener Anordnung des letzteren, welche sich unter Anderem auch durch einen verschiedenen Energieinhalt kundgiebt, indem der Aragonit beim Lösen in Salzsäure mehr Wärme frei werden läßt als der Kalkspath. Man ist also genöthigt, wenigstens für die in verschiedenen Krystallformen vorkommenden, für die *polymorphen* Körper, die Moleküle im festen Zustand aufzufassen als Molekülverbindungen nach festen, wenn auch noch unbekannten, Verhältnissen einer größeren Zahl von Gasmolekülen oder kleinstdenkbaren Molekülen. Wenn nun bei dem rhombischen und monoklinischen Schwefel die Annahme geboten erscheint, daß die verschiedenen Krystallmoleküle aus einer größeren Zahl der in Gasform beständigen Moleküle S^2 in verschiedener Anordnung bestehen, so darf man das Molekül des amorphen festen Schwefels in gleicher Weise als ein Aggregat von Gasmolekülen betrachten, zumal auch die Dichten des Schwefeldampfs nach den vorhinigen Erörterungen darauf hinweisen.

Ferner läßt sich aus den Beobachtungen über *specifische Wärme* auf das Bestehen zusammengesetzterer Moleküle in dem festen Körperzustand schließen. Die zur Temperaturerhöhung von starren und flüssigen Körpern nöthige Wärmemenge schließt außer der für Erhöhung des Bewegungszustandes, d. h. für Vermehrung der lebendigen Kraft der Atome und Moleküle nöthigen Wärme auch noch die zur Ueberwindung der gegenseitigen Anziehung der Körpertheile bei der gleichzeitig stattfindenden Ausdehnung aufzuwendende Wärme ein. Wenn nun der in Anbetracht der größeren Dichte der festen Körper gerechtfertigten Erwartung einer größeren specifischen Wärme durch die Erfahrung nicht entsprochen wird, sondern die nämliche Substanz in tropfbarflüssiger Aggregatform eine höhere Wärmecapacität hat als in starrer, so bietet die Annahme, daß das als Ganzes sich bewegende feste Molekül aus einer größeren Zahl von Grundmolekülen besteht als das in flüssiger Form mit einheitlicher Bewegung begabte Molekül, den einzigen Anhaltspunkt für eine Erklärung dieses Verhaltens. Bildet dieselbe Menge eines Körpers in flüssiger Form eine größere Zahl von Molekülen als in fester, so ist auch die für Erhöhung der lebendigen Kraft der Molekularbewegung aufzuwendende, der Anzahl der einheitlich sich bewegenden Moleküle proportionale Wärmemenge eine größere (vergl. S. 270). Hiernach ließe sich die größere specifische Wärme in flüssiger Form erklären durch die vorauszusetzende Anordnung derselben Grundmoleküle zu einer größeren Zahl von einfacheren Molekülen als im festen Zustand. Auch die Dulong-Petit'sche Regel, wonach die Wärmecapacitäten der durch die Atomgewichte gegebenen Mengen der Elemente, die sogenannten Atomwärmen, mit einigen Ausnahmen, gleich groß oder nahezu gleich groß sind, zusammen mit dem Neumann'schen Gesetz, wonach jedes Element im freien Zustand und in Verbindungen im Wesentlichen dieselbe specifische Wärme oder Atomwärme besitzt, fänden dann ihre Erklärung gleichfalls in der Annahme, daß die Anzahl der ein festes Körpermolekül zusammensetzenden kleinstmöglichen Moleküle so groß ist, um die für Vermehrung der lebendigen Kraft der Molekularbewegung aufzuwendende Wärme sehr klein werden zu lassen gegenüber der für Vermehrung der lebendigen Kraft der Elementatome erforderten und für die

meisten Grundstoffe gleichen Wärmemenge, der weiterhin ein in Bezug auf die verschiedenen Elementatome ebenfalls gleicher oder nahezu gleicher Betrag der für innere Arbeit bei der Ausdehnung verbrauchten Wärme entsprechen müßte (vergl. S. 219 f. bei „Ausdehnung"). So sehr das Zutreffen der erwähnten Voraussetzungen auch des näheren Nachweises bedarf, so möchte doch für die berührten, die specifische Wärme der Körper anlangenden, thatsächlichen Verhältnisse gegenwärtig eine andere Erklärung nicht aufgestellt werden können. Es deuten sonach die beobachteten Regelmäßigkeiten in den Wärmecapacitäten der Körper mit Wahrscheinlichkeit darauf hin, daß das feste Molekül aus einer ziemlich großen Zahl der chemischen Grundmoleküle zusammengesetzt ist.

Für die engere Vereinigung der wohl auch in amorphem Zustand schon gruppenweise zu complicirteren Molekülen angeordneten Gasmoleküle oder kleinstmöglichen Moleküle bei der Krystallisation sprechen auch beobachtete *Wärmewirkungen bei der Krystallisation anfänglich amorpher Niederschläge.* Durch Vermischung der nachbezeichneten Lösungen wurden bei der Bildung der entstehenden Carbonate und während der nachherigen Krystallisation derselben folgende Wärmeentwicklungen beobachtet von Berthelot (*Compt. rend.* 1871, 73, 1215; *J. B.* 1871, 110):

$SrCl^2$ (in 4 l Wasser) + CO^3K^2 (in 4 l).

Die Bildung eines amorphen Niederschlags absorbirt	. . . .	— 800 cal.
Durch Krystallisation desselben werden frei	. . . .	+ 800 bis 1120

$BaCl^2 + CO^3K^2$	erste Einwirkung liefert ungefähr	— 1320
	zweite „ „ „	— 380
		zusammen 1700
$BaCl^2 + CO^3Na^2$	erste Einwirkung liefert ungefähr	— 960
	zweite „ „ „	— 480
		zusammen 1440.

$(NO^3)^4Pb^2$ (in 8 l) + $2CO^3Na^2$ (in 8 l).

Nach 10 bis 12 Secunden	1600
„ 1·5 Minuten	8440
„ 5 „ , der Krystallisation .	10080.

Auch Beobachtungen bezüglich der *Circularpolarisation* derselben Körper unter verschiedenen Umständen gestatten nach Rammelsberg (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 1869, 31; *J. B.* 1869, 1) Schlüsse auf die Molekularconstruction im Sinne des Bestehens von in sich geschlossenen Molekülgruppen in Krystallform. Das Natriumchlorat $NaClO^5$ ist in Lösung optisch unwirksam. Beim Krystallisiren liefert es für sich zu gleichen Theilen rechtsdrehende und linksdrehende Krystalle, bei Berührung der Lösung mit einem rechten nur rechte, mit einem linken nur linke Krystalle. Das wasserhaltige Natriumsulfantimoniat, Schlippe'sche Salz, $3Na^2S, 2(SbS^3, S^2), 18H^2O$ ist ebenfalls nur in Krystallen optisch wirksam und nicht in Lösung. Ebenso ist die Kieselsäure SiO^2 als Quarz entweder rechts- oder linksdrehend, geschmolzen und amorph, aber einfach brechend. Das entgegengesetzte Drehungsvermögen verschiedener Krystalle derselben Substanz geht Hand in Hand mit der meistens an der Lage hemiëdrischer oder tetartoëdrischer Flächen nachweisbaren, Angehörigkeit der optisch verschieden wirkenden Krystalle zur rechten oder zur linken von zwei nicht congruenten aber symmetrischen Formen. Die ungezwungenste Erklärung

des erwähnten Verhaltens bietet die Annahme, daß die Grundmoleküle der angeführten Körper optisch unwirksam sind und das Drehungsvermögen nach rechts oder nach links erst erzeugt wird durch die in dem einen oder anderen Sinne zu nicht congruenten aber symmetrischen Krystallen erfolgende Anordnung der an sich optisch unwirksamen Grundmoleküle. Man kennt auch Körper, welche nur in amorpher oder flüssiger Form optisch activ sind, krystallisirt aber nicht. Hierher gehören die beiden Weinsäuren und ihre Salze, die äpfelsauren Salze, Asparagin, Zuckerarten, Campher. Es erklärt sich ein derartiges Verhalten durch die Voraussetzung, daß sich in Folge einer entgegengesetzten Anordnung der einfacheren und der complicirteren Moleküle die entgegengesetzte Wirkung beider im Krystall aufhebt. Es erfordern also auch optische Eigenschaften und insbesondere die Einwirkung auf polarisirtes Licht, vornehmlich unter gleichzeitiger Berücksichtigung der krystallographischen Beschaffenheit die Annahme des Zusammentretens der in Gasform wirklich oder möglicherweise bestehenden oder kleinstmöglichen Einzelmoleküle, die ihrerseits wiederum Molekülverbindungen sein können wie das SCHLIPPE'sche Salz, zu Molekülgruppen, durch deren verschiedene Anordnung sich die besprochenen unter verschiedenen Umständen in gesetzmäßiger Weise verschiedenen Eigenschaften erklären.

Vom Standpunkt der constanten Werthigkeit aus läßt sich ferner der Isomorphismus vieler Körper kaum erklären, ohne die Annahme, daß bei dem einen Körper einer Molekülgruppe dieselbe Function bezüglich der Raumerfüllung und der Gestaltung der Form zukommen kann, welche bei einem anderen Körper ein nur durch wechselseitige Bindung der Elementatome bestehendes Molekül ausübt (vergl. AUG. KEKULÉ [*Deutsche Ges. Ber.* 1869, 652; *J. B.* 1869, 17]). Wenn man z. B. dem Kaliumalaun die Formel gibt: $\left.\begin{matrix}Al^2\\K^2\end{matrix}\right\}4SO^4,24H^2O$, so ist dieß vom Standpunkt der constanten Werthigkeit aus die kleinstmögliche. Es bleibt nun immerhin unentschieden, ob nicht ein Vielfaches von $\left.\begin{matrix}Al^2\\K^2\end{matrix}\right\}4SO^4$ erforderlich ist, um die Sättigung der wahrscheinlicherweise räumlich weit auseinander liegenden Bindungseinheiten der einzelnen Atomgruppen SO^4 und zugleich den Zusammenhalt mehrerer derselben zu ermöglichen. Welches aber auch die wirkliche Molekulargröße des Kaliumalauns sein mag, so ist es jedenfalls sehr unwahrscheinlich, daß, wenn in demselben Kalium durch Eisen, also nach den Anschauungen der constanten Werthigkeit 4K durch $(Fe^2)^4$, vertreten wird und mithin die zusammenhängende Gruppe Fe^2 denselben Bindungswerth ausübt wie vier, möglicherweise an räumlich weit auseinander liegenden Stellen befindliche Kaliumatome, daß dann dieß in einem und dem nämlichen Kaliumalaunmolekül ausführbar sein sollte. Wenn dieß nun nicht angeht, sondern jede von mehreren Atomgruppen $(Fe^2)^4$ in mehrere Kaliumalaunmoleküle eingreift, so wird einer Gruppe von Kaliumalaunmolekülen bezüglich der Raumerfüllung und der Raumgestaltung dieselbe Bedeutung zukommen, wie einem einzigen vermöge der mehrwerthigen Atomgruppe Fe^2 ausschließlich durch wechselseitige Bindung der Atome zusammengehaltenen Molekül. Eine ganz entsprechende Folgerung ergiebt sich,

wenn man dem Kaliumalaun statt der obigen die Formel $Al^2(SO^4)^3,K^2SO^4.24H^2O$ beilegt. Nach der Vertretung von Kalium durch Eisen hat dann, gemäß der einfachsten Anschauung, ein einziges ausschließlich durch wechselseitige Bindung der Atome zusammengehaltenes Eisensulfatmolekül $Fe^2(SO^4)^2$ für Raumerfüllung und Formgestaltung dieselbe Bedeutung wie eine Gruppe von zwei Kaliumsulfatmolekülen, wie $2K^2SO^4$. Auch unter Zugrundelegung noch anderer von constanter Werthigkeit ausgehender Alaunformeln, nach welchen der Alaun u. a. auch als sogenanntes Halhydratwasser in atomistischer Bindung führend vorausgesetzt wird von E. Erlenmeyer (*Deutsche Ges. Ber.* 1869, 291; *J. B.* 1869, 18), kommt man zu entsprechenden Schlüssen. Derartige Gesichtspunkte sollen jedoch hiermit nur angedeutet sein und nicht eingehender ausgeführt werden, da sie nur für diejenigen Chemiker maßgebend sind, welche sich nicht dazu entschließen können, die Werthigkeit für eine fortwährend wechselnde und beliebig annehmbare Eigenschaft zu halten. Doch könnte für die in Folge einer verschiedenen Zahl der zusammensetzenden Einzelmoleküle selbst bei isomorphen Körpern vorkommende Verschiedenheit der Structur der Krystallmoleküle ein thatsächlicher Beleg gefunden werden in den Beobachtungen von H. Baumhauer (*Deutsche Ges. Ber.* 1872, 857; *J. B.* 1872, 3) über *Aetzfiguren* an Krystallen. Der Kalkspath läßt nach dem Aetzen mit Salzsäure auf seinen Spaltungsrhomboëderflächen deutliche dreiseitige gleichschenklige Vertiefungen erkennen, welche ihre Spitze dem Scheiteleck des Krystalls zuwenden. Umgekehrt, mit der Basis nach dem Scheiteleck liegen die durch Aetzen mit kochender Salzsäure auf den Spaltungsrhomboëderflächen des Spatheisensteins erzeugten etwas lang gedehnten dreiseitigen gleichschenkligen Vertiefungen. Zwei kleinstmögliche Moleküle des ersteren $2CaCO^3$ sind krystallographisch äquivalent einem kleinstmöglichen Molekül des letzteren $(Fe^2)^4(CO^3)^2$.

Es ist von B. Rathke (*Deutsche Ges. Ber.* 1869, 704; *J. B.* 1869, 16) behauptet worden, daß die in einer *Molekülverbindung* angenommenen Bestandtheile dieselbe jedesmal durch *directe Addition* erzeugen müßten, sobald sie zusammentreffen unter Verhältnissen (Temperatur u. s. w.), unter denen die Molekülverbindung, wenn einmal gebildet, beständig ist. Diese Behauptung ist nur insoweit richtig, als die Bestandtheile einer Molekülverbindung wirklich als isolirte Moleküle sich begegnen und also in der That kein Verbindungswiderstand zu überwinden ist, was die obiger Behauptung zu Grunde liegende Ansicht durchweg voraussetzt. Isolirte Moleküle kennt man aber mit Sicherheit nur im Gaszustande. In fester Form und auch in flüssiger Form sind in vielen Fällen und wahrscheinlich in allen, Molekülverbindungen der Gasmoleküle oder der nach den festgestellten Atomgewichten der Elemente kleinstmöglichen Moleküle anzunehmen. Es ist also auch bei der Bildung von Molekülverbindungen ein Verbindungswiderstand zu überwinden, wenn die Bestandtheile nicht in Gasform zusammentreffen und deßhalb das Bestehen von Molekülverbindungen unter solchen Umständen sehr wohl erklärlich, unter welchen die nicht gasförmigen Bestandtheile die Molekülverbindung beim Zusammenkommen nicht zu bilden vermögen. Ausnahmslos erfolgen muß demnach die Bildung eines als Molekülverbindung betrachteten Körpers nur dann, wenn die Bestandtheile in Gasform, d. h. als isolirte Moleküle, unterhalb der jeweiligen Zersetzungstemperatur der Molekülverbindung zusammentreffen.

Die vorstehenden an verschiedenartige Beobachtungsergebnisse anknüpfenden Betrachtungen führen übereinstimmend zu dem Ergebniß, daß für den festen Aggregatzustand der Körper complicirtere Moleküle anzu-

nehmen sind, d. h. Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen der in Gasform bestehenden oder gemäß den festgestellten Atomgewichten der Elemente kleinstmöglichen Moleküle, und zwar scheint die Zahl der Gasmoleküle, welche das Molekül des festen Körpers zusammensetzen, eine ziemlich große zu sein.

Die gegebenen Ausführungen folgen großentheils wörtlich ALEX. NAUMANN, *Ueber Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen*, Heidelberg, Carl Winter 1872, 54 bis 59.

Krystallformen.

Für die zunächst folgende kurze Beschreibung der Krystallformen nach dem vorwiegend NAUMANN'schen System sind benutzt worden: 1. an der Universität Gießen gehaltene Vorträge von Prof. Dr. A. KNOP nach einer Ausarbeitung von AUG. LAUBENHEIMER; 2. der von H. KOPP im *Lehrbuch der physikalischen und theoretischen Chemie* von H. BUFF, H. KOPP und F. ZAMMINER gegebene *Abriß der Krystallographie*.

Unter *Krystall* versteht man einen festen Körper von wesentlicher, durch seine Zusammensetzung und Bildung bedingter regelmäßiger Begrenzung durch ebene *Flächen*. Die Durchschnittslinien der Flächen heißen *Kanten*, die Durchschnittspunkte der Kanten heißen *Ecken*. Die tausende von beobachteten Krystallformen hat man wenigen Gruppen untergeordnet je nach der Beschaffenheit der *Axen*, der Richtungen gleicher Ausbildung, welche sich ergeben, indem man durch den Mittelpunkt eines Krystalls Linien so führt, daß die vorhandenen Flächen in Beziehung auf diese Linien symmetrisch liegen.

Um sich an einem gegebenen Krystalle besser orientiren zu können, gibt man dem Axensystem ein für allemal eine feste Stellung. Eine Axe stellt man von oben nach unten und bezeichnet sie mit dem Namen *Hauptaxe* c, die anderen Axen sind dann *Nebenaxen* a, b.

Je nachdem einem Krystalle 3 oder 4 Axen zu Grunde liegen, unterscheidet man *trimetrische* und *tetrametrische* Krystalle. Durch 3 sich schneidende Axen wird der Raum in 8 Winkelecken zerlegt, die man *Octanten* nennt. Bei 4 Axen entstehen 12 Winkelecken, von denen man jede einzelne einen Sextanten nennt. Die Lage eines Punktes auf einer Axe bezeichnet man durch seine Entfernung vom Durchschnittspunkt, wobei man die Axenrichtungen nach oben und nach rechts durch + (plus) und diejenigen nach unten und nach links durch — (minus) ausdrückt. Zur Bestimmung der Lage einer Fläche genügt die Kenntniß der Entfernungen der 3 Durchschnittspunkte derselben mit den Axen vom Ursprung des Axensystems. Das Verhältniß dieser Axenabschnitte $a : b : c$ nennt man das *Parameterverhältniß*. Zeichnet man alle nach dem Parameterverhältniß $a : b : c$

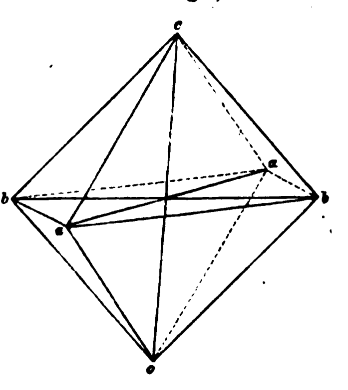


Fig. 1.

möglichen Flächen, so entsteht eine Doppelpyramide Fig. 1, wie sie sich wirklich in der Natur findet. Es ist nur nöthig, das Parameterverhältniß der Fläche oder Flächen eines Octanten zu kennen, um daraus die ganze Krystallform construiren zu können.

Je nachdem die Axen sich unter Winkeln von 90° oder anderen beliebig großen schneiden, unterscheidet man zwischen *orthometrischen* und *klinometrischen*. Es giebt überhaupt 7 Systeme oder nur 6, wenn man das diklinometrische als sehr zweifelhaft ausschließt, nämlich folgende:

Trimetrisch-klinometrisch sind: I. das *triklinometrische* System, welches gekennzeichnet ist durch 3 ungleiche und sämmtlich sich schiefwinkelig schneidende Axen, von denen *cc* als Hauptaxe, *aa* als Makrodiagonale, *bb* als Brachydiagonale bezeichnet wird, Fig. 2. II. Das *diklinometrische System* hat 3 ungleich lange Axen, von denen 2 sich schiefwinkelig schneiden und die dritte Axe zu einer rechtwinkelig steht. III. Das *monoklinometrische System* wird gebildet durch 3 Axen, von welchen die beiden Nebenaxen *aa* und *bb* rechtwinkelig zueinander geneigt sind, und die Hauptaxe *cc* zu der Orthodiagonalen aa rechtwinkelig, zu der Klinodiagonalen *bb* schiefwinkelig steht, Fig. 3.

Fig. 2.

Trimetrisch-orthometrisch sind: IV. das *rhombische System*, in welchem sich 3 ungleich lange Axen alle rechtwinkelig schneiden, Fig. 4. V. Das *quadratische System* ist gekennzeichnet durch 3 zueinander rechtwinkelig stehende Axen, von denen die 2 Nebenaxen *a* gleich und von der dritten, der Hauptaxe *c*, verschieden sind, Fig. 5. VI. Das *reguläre System* mit 3 zu einander rechtwinkelig stehenden gleichen Axen, Fig. 6.

Fig. 3.

Fig. 4.

Tetrametrisch ist: VII. das *hexagonale System*, in welchem die 3

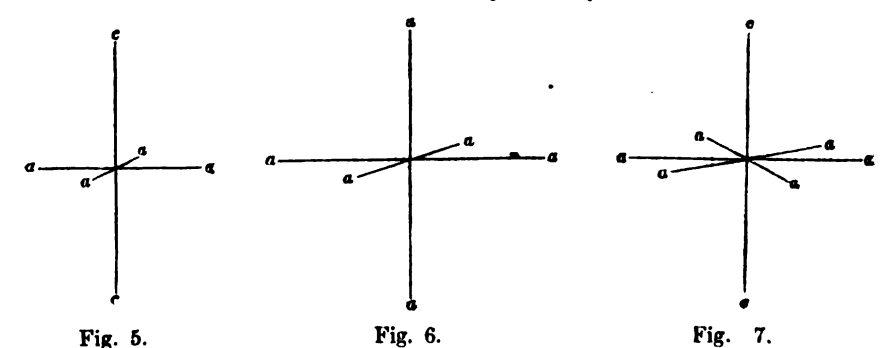


Fig. 5. Fig. 6. Fig. 7.

unter einander gleichen Nebenaxen *a* in der nämlichen Ebene unter Win-

keln von 60^0 zu einander geneigt sind und die ungleichartige Hauptaxe c aber zu denselben senkrecht steht, Fig. 7.

Zur näheren Bestimmung der Form eines Krystalls und zur Ermittelung der Länge der Axen ist die Kenntniß der Winkel nöthig, die je 2 Krystallflächen mit einander bilden. Dieselben werden bestimmt mit Hilfe des *Anlegegoniometers* oder des *Reflexionsgoniometers*. Die Messungen werden dann zur trigonometrischen Berechnung der relativen Axenlängen des Krystalls und überhaupt der Parameterverhältnisse der einzelnen Flächen benutzt.

In den ungleichaxigen Systemen gilt für jede einzelne Substanz ein besonderes Größenverhältniß der Axen $a : b : c$ und in den klinometrischen Systemen eine besondere Größe der schiefen Axenwinkel. Das Verhältniß der ungleichartigen Axen eines Systems ist erfahrungsmäßig immer ein *irrationales*.

Werden die 3 Axen in der normalen Entfernung $a : b : c$ geschnitten, so bildet die Gesammtheit der so über allen Octanten beziehungsweise Sextanten möglichen isoparametrischen Flächen die Grundpyramiden, die abgekürzt durch P bezeichnet werden und im regulären System durch O. Werden Axen in einer anderen als der normalen Entfernung von Krystallflächen geschnitten, was durch die allgemeine Form $a : mb : nc$ ausgedrückt ist, in welcher die Werthe von m und von n zwischen 0 und ∞ liegen, so stellen erfahrungsmäßig die Zahlenwerthe von m und von n immerhin *einfache rationale* Zahlen dar, wie z. B. 2, 3, $^2/_3$, $^1/_2$, $^1/_5$ u. s. f. neben den Grenzwerthen 0 und ∞. — Jede Aenderung erstreckt sich auf alle gleichwerthigen Axen. Außerdem müssen isoparametrische symmetrisch-congruente Flächen stets zusammen vorkommen bei holoëdrischen Formen.

Hemiëdrien.

Solche Formen, die durch so viele Flächen begrenzt sind, als man nur immer in derselben Weise um den Mittelpunkt eines Axenkreuzes herumlegen kann, nennt man *holoëdrische*, d. h. vollzählige Formen. Solche nun, bei denen nur die symmetrisch vertheilte Hälfte ausgebildet und die andere überwachsen ist, nennt man *hemiëdrische*, solche, bei denen blos der vierte Theil ausgebildet ist, *tetartoëdrische* Formen.

Triklinometrisches System.

Das triklinometrische (triklinoëdrische, trikline anorthische, anorthotype, klinorhomboïdale, tetartoëdrisch-rhombische, 1- und 1-gliedrige) System ist gekennzeichnet durch 3 ungleichartige Axen, die sämmtlich zu einander schief geneigt sind, Fig. 2 auf S. 300, und als Hauptaxe cc, Makrodiagonale aa und Brachydiagonale bb bezeichnet werden. — Das allgemeine Parameterverhältniß $a : nb : mc$ giebt bei den möglichen und zu unterscheidenden besonderen Werthen folgende 7 Formen:

1. $\breve{a} : \bar{b} : c = P$, Pyramide;
2. $a : b : \infty c = \infty P$, Prisma;
3. $\infty a : \infty b : c = a : b : oc = oP$, basisches Pinakoïd;
4. $a : \infty b : c = P\bar{\infty}$, Makrodoma;
5. $a : \infty b : \infty c = \infty P\bar{\infty}$, Makropinakoïd;
6. $\infty a : b : c = P\breve{\infty}$, Brachydoma;
7. $\infty a : b : \infty c = \infty P\breve{\infty}$, Brachypinakoïd.

Aber von allen diesen Formen sind immer nur je 2 sich parallele Flächen gleichartig. So ist P' vorn oben rechts gleichartig mit ,P hinten unten links; ∞,'P bezeichnet die beiden gleichartigen Flächen des Prismas ∞P, deren vordere links auftritt; m,P'$\breve{\infty}$ zwei parallele Flächen eines brachydiagonalen Domas, die sich an dem Krystall oben rechts und unten links zeigen; m,P'$\bar{\infty}$ zwei parallele Flächen eines makrodiagonalen Domas, deren vordere unten an dem Krystall auftritt. — Fig. 8, 9, 10 stellen Formen des Kupfervitriols $CuSO^4, 5\,H^2O$ dar, für welche das Axenverhältniß a : b : c = 0·5656 : 1 : 0·5499; die Axenwinkel ∢ a,b = 97°39', ∢ a,c = 106°49', ∢ b,c = 77°37'; die durch Buchstaben bezeichneten Flächen sind M = P', T = ∞,'P, P = ∞P,', a = ∞P$\breve{\infty}$, u = 2P'$\breve{2}$, v = 2'P$\breve{2}$, g = ,P'$\bar{\infty}$,, b = ∞P$\bar{\infty}$, r = ∞P,'$\breve{2}$, t = 2'P,$\bar{\infty}$, l = 'P,$\bar{\infty}$, s = 2,P'$\bar{\infty}$; die Flächenwinkel z. B. T : P = 123°10', M : a = 125°50', P : a = 155°28', T : a = 132°39'. — In diesem System krystallisiren noch z. B. Periklin oder Albit, Anorthit, Labradorit, Borsäure, Kaliumdichromat.

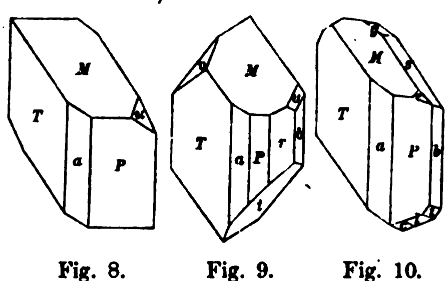


Fig. 8. Fig. 9. Fig. 10.

Diklinometrisches System.

Das diklinometrische (dikline, diklinoëdrische, hemianorthische) System besteht bis jetzt blos in der Idee, in der Natur ist es bis jetzt nicht angetroffen worden. Die 2 Nebenaxen würden sich unter einem rechten Winkel schneiden und die Hauptaxe schief zu beiden stehen. Am unterschwefligsauren Kalk glaubte Mitscherlich es einst gefunden zu haben.

Monoklinometrisches System.

Das monoklinometrische (monoklinoëdrische, monokline, hemiorthotype, klinorhombische, hemiëdrisch-rhombische, schiefprismatische, 2- und 1-gliedrige) System ist gekennzeichnet durch 3 ungleichartige Axen, von welchen die Hauptaxe cc zu der Orthodiagonale aa rechtwinklig, zu der Klinodiagonale bb schiefwinklig und die beiden Nebenaxen aa und bb zu einander rechtwinklig stehen. Fig. 3 auf S. 300. — Aus dem allgemeinen Parameterverhältniß a : nb : mc leiten sich durch Einsetzung der zu unterscheidenden besonderen Werthe folgende 7 Formen ab:

1. a : b : c = P, Pyramide;
2. a : b : ∞c = ∞P, Prisma;
3. ∞a : ∞b : c = a : b : oc = oP, basisches Pinakoïd;
4. a : ∞b : c = P$\grave{\infty}$, Klinodoma;
5. a : ∞b : ∞c = ∞P$\grave{\infty}$, Klinopinakoïd;
6. ∞a : b : c = P∞, Orthodoma;
7. ∞a : b : ∞c = ∞P∞, Orthopinakoïd.

Von den Flächen der Grundform a : b : c sind die 4 Flächen +P, von welchen 2 gegenüber dem oberen und 2 gegenüber dem unteren spitzen Winkel zwischen b und c liegen, unter sich gleichartig, aber verschieden von den 4 ebenfalls unter sich gleichartigen Flächen —P, von welchen zwei gegenüber dem oberen und 2 gegenüber dem unteren stumpfen Winkel zwischen b und c liegen, und eine dieser beiden Arten von Flächen tritt als *Hemipyramide* in Combinationen ganz unabhängig von der anderen Art Flächen der entgegengesetzten Hemipyramide auf. Von den 6 Ecken der Grundform sind je 2 sich gegenüber liegende gleichartig. Von den 12 Kanten der Grundform sind die 4 zwischen der Orthodiagonale und der Klinodiagonale liegenden gleichartig; die vier zwischen der Orthodiagonale und der Hauptaxe liegenden sind auch unter sich gleichartig; aber von den 4 zwischen der Klinodiagonale und der Hauptaxe liegenden sind nur je 2 sich parallele gleichartig. Von *Pyramiden* können vorkommen: a : b : c oder P, a : b : mc oder mP, na : b : c oder Pn, a : nb : c oder $\grave{P}n$, na : b : mc oder nPm, a : nb : mc oder $m\grave{P}n$. Die in der Richtung der Klinodiagonale sich erstreckenden *klinodiagonalen Domen* a : ∞b : c oder $\grave{P}\infty$ und a : ∞b : mc oder $m\grave{P}\infty$ haben je 4 gleichartige Flächen; die in der Richtung der Orthodiagonale sich erstreckenden *orthodiagonalen Domen* ∞a : b : c oder P∞ und ∞a : b : mc oder mP∞ haben 4 Flächen, von denen aber nur je zwei sich parallele gleichartig sind und die den spitzeren Winkeln des Axensystems gegenüberliegenden als + Hemidoma, die beiden anderen als — Hemidoma bezeichnet werden. — Es zeigt Fig. 11 eine am schwefelsauren Natron $Na^2SO^4, 10H^2O$ vorkommende Combination. Die Fig. 12, 13, 14 geben Formen des Eisenvitriols:

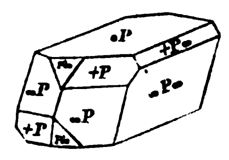


Fig. 11.

M = ∞P, T = oP, m = +P∞, l = —P∞, i = —$^4/_9$P∞, k = $\grave{P}\infty$, n = ∞$\grave{P}\infty$; —∞P : ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) = *82°,36′; P∞ : —P∞ = 74°23′; —$^4/_9$P∞ : —P∞ = 157°25′; oP : —$\grave{P}\infty$ =*118°40′; $\grave{P}\infty$: $\grave{P}\infty$ (oben) = 67°46′; —P : —P = 101°30′; —P : oP = 123°40′; —P : ∞P = 155°10′; —P : $\grave{P}\infty$ = 144°30′; oP : ∞P = *98°50′; —P∞ : ∞P = 123°55′; P∞ : ∞P (hinten) = 119°19′. Eine Form

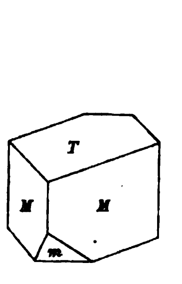


Fig. 12.

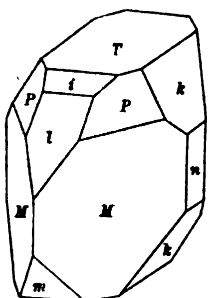


Fig. 13.

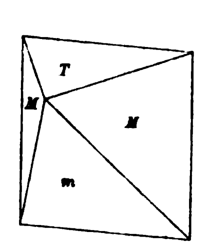


Fig. 14.

des Feldspaths zeigt Fig. 15. Das *hemiëdrische* Auftreten der klinodiagonalen Domen zeigt sich an der Weinsäure in der Art, daß von den 4 Flächen einer solchen Form sich nur zwei, entweder an dem vorderen (gewöhnliche rechtsdrehende Weinsäure) oder an dem hinteren (links drehende Weinsäure) Ende der Orthodiagonale zeigen. — Im monoklinometrischen System krystallisiren noch z. B. Zucker, Oxalsäure,

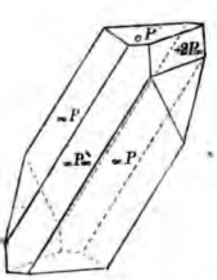


Fig. 15.

essigsaures Natron, ameisensaures Kupferoxyd, schwefelsaures Nickeloxydul-Kali, Gyps, chlorsaurer Baryt, Glaubersalz, Epidot, Augit, Hornblende, Schwefel (bei höherer Temperatur), Selen, Tinkal, Realgar, wasserhaltiges Chlornatrium NaCl, $2 H^2O$, Malachit, Kupferlasur, Gyps, Mangan-, Zink-, Nickel-, Kobaltvitriol, Bittersalz.

Rhombisches System.

Das rhombische (orthotype, holoëdrisch-rhombische, prismatische, 2- und 2-gliedrige oder 1- und 1-axige) System ist gekennzeichnet durch 3 zu einander rechtwinkelig stehende, aber sämmtlich ungleichartige Axen, die *Hauptaxe* c, die in der Richtung von links nach rechts zu stellende kürzere Nebenaxe oder *Brachydiagonale* a und die von vorn nach hinten zu stellende *Makrodiagonale* b, Fig. 4 auf S. 301. — Aus dem allgemeinen Parameterverhältniß a : nb : mc leiten sich die folgenden wesentlich verschiedenen 7 Formen ab:

1. $\breve{a} : \bar{b} : c = P$, Pyramide;
2. $\infty a : \infty b : c = a : b : oc = oP$, basisches Pinakoïd;
3. $a : b : \infty c = \infty P$, Prisma;
4. $a : \infty b : c = P\infty$, Makrodoma;
5. $a : \infty b : \infty c = \infty P\bar{\infty}$, Makropinakoïd;
6. $\infty a : b : c = P\breve{\infty}$, Brachydoma;
7. $\infty a : b : \infty c = \infty P\infty$, Brachypinakoïd.

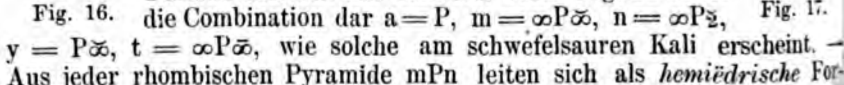


Fig. 16. Fig. 17.

Fig. 16 zeigt eine Combination von $p = P$, $s = {}^1/_3P$, $o = oP$, $n = P\breve{\infty}$; Fig. 17 eine Combination von $p = P$, $m = \infty P$, $c = P\bar{\infty}$, $r = {}^1/_2P$, $t = {}^1/_5P$, $i = {}^1/_3P\breve{\infty}$, $l = \infty P\breve{\infty}$, $k = P\breve{3}$; beide Formen kommen am Schwefel vor. Fig. 18 stellt die Combination dar $a = P$, $m = \infty P\breve{\infty}$, $n = \infty P\breve{2}$, $y = P\breve{\infty}$, $t = \infty P\bar{\infty}$, wie solche am schwefelsauren Kali erscheint. — Aus jeder rhombischen Pyramide mPn leiten sich als *hemiëdrische* Formen die Sphenoïde $+\frac{mPn}{2}$ und $-\frac{mPn}{2}$ ab, je nachdem unter den wachsenden alternirenden Flächen sich diejenige rechts oben oder diejenige links oben befindet. Fig. 19 u. 20 zeigen die nicht congruenten Formen des rechts- und des linksdrehenden weinsauren Natron-Ammoniaks, an deren einer $+\frac{P}{2}$ vorkommt, während die andere $-\frac{P}{2}$ besitzt. — Im rhombischen System krystallisiren noch z. B. Kalisalpeter, Schwerspath, Bleivitriol, Topas, Kaliglimmer, Aragonit, Witherit, Strontianit, Weißbleierz, Brookit, arsenige und antimonige Säure, schwefelsaures, selens., chromsaures, mangansaures Kali, schwefelsaures Ammoniak.

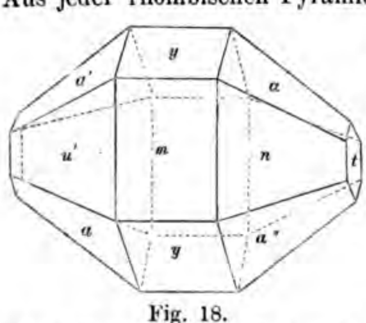


Fig. 18.

Quadratisches System.

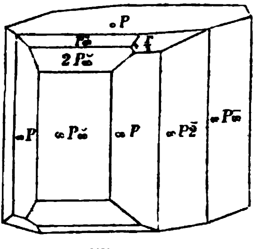


Fig. 19.

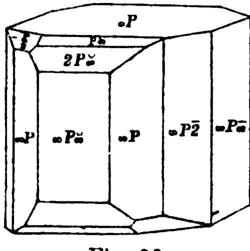


Fig. 20.

Das quadratische (tetragonale, pyramidale, monodimetrische, viergliedrige oder 2- und 1-axige) System ist gekennzeichnet durch 3 zu einander rechtwinkelig stehende Axen, von denen die 2 Nebenaxen a gleich und von der dritten, der Hauptaxe c verschieden sind, Fig. 5 auf S. 300. — Es sind 7 besondere Formen zu unterscheiden:

1. a : na : mc = mPn, ditetragonale Pyramide;
2. a : na : ∞c = ∞Pn, ditetragonales Prisma;
3. a : a : c = P, Protopyramide;
4. a : a : ∞c = ∞P, Protoprisma;
5. a : ∞a : mc = mP∞, Deuteropyramide;
6. a : ∞a : ∞c = ∞P∞, Deuteroprisma;
7. ∞a : ∞a : c = a : a : oc = oP, basisches Pinakoïd.

Hemiëdrien. Wachsen und verschwinden die alternirenden Flächen der ditetragonalen Pyramide, so entsteht eine 8-flächige ungleichseitige Form, das Trapezoëder, und zwar je nachdem die linke oder die rechte Seite des Octanten ausgebildet ist $l\frac{mPn}{2}$ oder $r\frac{mPn}{2}$, Fig. 21. Wachsen jedoch die correspondirenden Flächen, so entsteht eine Form, die äußerlich weder von der Proto- noch Deuteropyramide zu unterscheiden ist. Wachsen die alternirenden Octanten, so entsteht das Scalenoëder, Fig. 22.

Fig. 21.

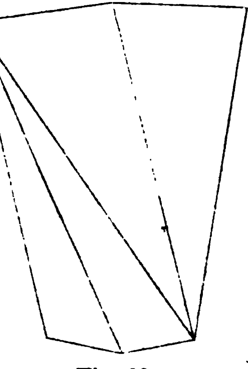


Fig. 22.

…rschwinden die correspondirenden Octanten, so entsteht ein rhombisches Prisma, … daß man das rhombische System als eine Hemiëdrie des quadratischen ansehen könnte.

Tetartoëdrische Formen entstehen aus der Tritopyramide, so das …henoïd $\frac{r}{l}\ \frac{mPn}{4}$ und $\frac{l}{r}\ \frac{mPn}{4}$ ($\frac{r}{l}$ bezeichnet die Flächen „rechts oben“ …d „links unten“ als wachsende u. s. w.). Fig. 23 zeigt die …n schwefelsauren Nickeloxydul vorkommende Combina…on von P, $^1/_2$P, $^1/_3$P, oP, P∞, ∞P∞.

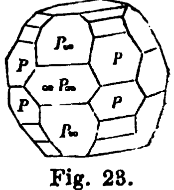


Fig. 23.

Im quadratischen System krystallisiren noch z. B. …ophyllit, Zirkon, Zinnstein, Anatas, Honigstein, Ferro…kalium, phosphorsaures und arsensaures Kali und …moniak, schwefelsaures und selensaures Nickeloxydul, Kalomel, essigsaurer Kupferoxyd-Kalk.

Reguläres System.

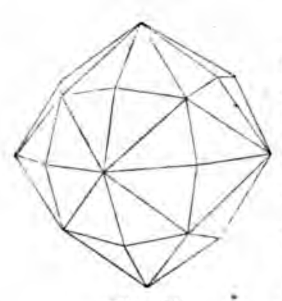


Fig. 24.

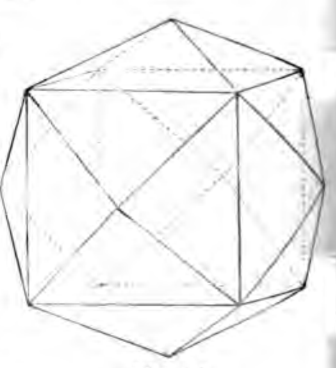


Fig. 25.

Das reguläre (tesserale, tessularische, isometrische, cubische) Krystallsystem ist gekennzeichnet durch 3 zu einander rechtwinkelig stehende gleiche Axen a, Fig. 6 auf S. 300. Den 3 möglichen Hauptfällen der Parameterverhältnisse ordnen sich im Ganzen ebenfalls 7 einfache Formen unter:

a. Die Parameter sind alle ungleich. { 1. a : na : ma = mOn, Hexakisoctaëder, Fig. 24 ist 30[illegible]
2. a : ma : ∞a = ∞On, Tetrakishexaëder, Fig. 25.

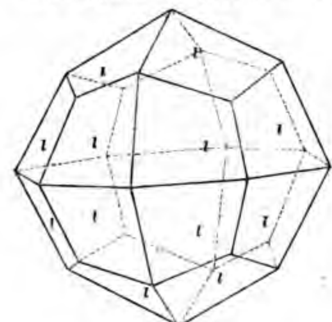


Fig. 26.

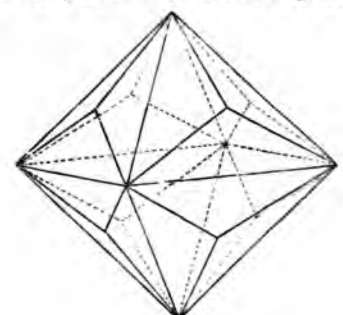


Fig. 27.

b. Zwei Parameter sind gleich. { 3. a : ma : ma = mOm, Ikositetraëder, Fig. 26.
4. a : a : ma = mO, Triakisoctaëder, Fig. 27.
5. a : ∞a : ∞a = ∞O∞, Hexaëder, Fig. 28.
6. a : a : ∞a = ∞O, Rhombendodekaëder, Fig. 29.

c. Alle Parameter sind gleich. { 7. a : a : a = O, Octaëder, Fig. 30.

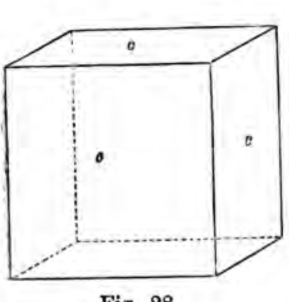


Fig. 28.

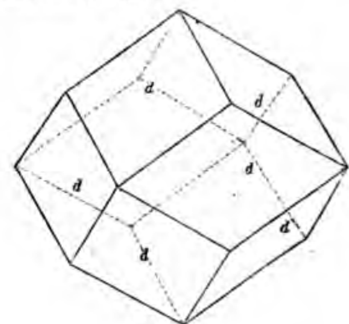


Fig. 29.

Die aufgezählten einfachen Formen bilden zahlreiche Combinationen: z. B. des Octaëders o mit dem Würfel c in Fig. 31 im Gleichgewicht; des Würfels mit dem Rhombendodekaëder d, Fig. 32; des Octaëders mit dem Rhombendodekaëder, Fig. 33 und 34; des Octaëders, Würfels und Rhombendodekaëders, Fig. 35.

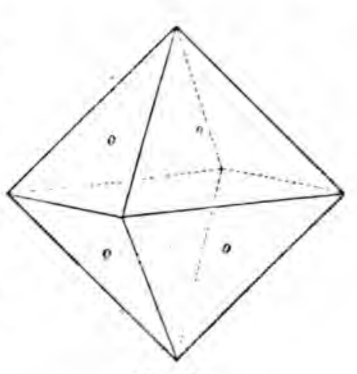


Fig. 30.

Hemiëdrien. 1. *Gyroëdrische* Hemiëdrie. Wachsen und verschwinden alternirend die symmetrischen Flächen am Hexakisoctaëder, so entsteht das Pentagonalikositetraëder $\pm\frac{mOn}{2}$ in zwei sich nicht deckenden Formen. — 2. *Dodekaëdrische* Hemiedrie. Wachsen am Hexakisoctaëder die alternirenden Flächenpaare, die an einer Mittelkante zusammenstoßen, so entsteht das Diakisdodekaëder oder Trapezoïdikositetraëder $\left(\frac{mOn}{2}\right)$. Zu dieser Art von Hemiëdrie gehört auch diejenige



Fig. 31.

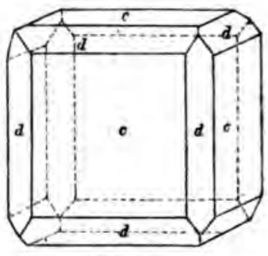


Fig. 32.

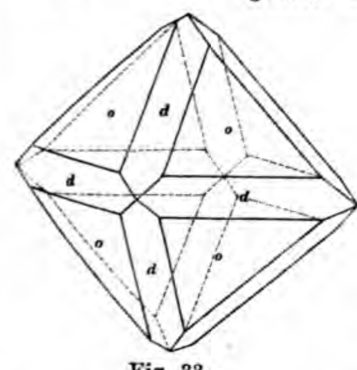


Fig. 33.

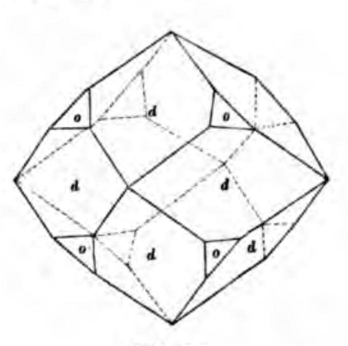
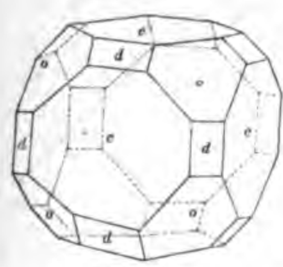
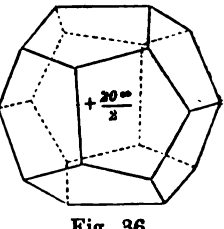


Fig. 34.

des Tetrakishexaëders, denn eine Fläche desselben stellt 2 Flächen des Hexakisoctaëders dar, weßhalb die Kante von 2 Diakisdodekaëderflächen wegfällt und so das Pentagonaldodekaëder $\frac{mO\infty}{2}$ entsteht, Fig. 36 ist $+\frac{2O\infty}{2}$. — 3. *Tetraëdrische* Hemiëdrie. Dieselbe zeigt durch Wachsen und Verschwinden ganzer Octanten 4 Formen, deren Flächen alle zu


Fig. 35.


Fig. 36.

einander geneigt sind und die mit parallelflächigen sich nicht combiniren können. Aus dem Hexakisoctaëder entsteht das Haxakistetraëder; aus dem Ikositetraëder das Triakistetraëder, Fig. 37; aus dem Triakisoctaëder das Deltoïddodekaëder, aus dem Octaëder das Tetraëder, Fig. 38 und 39. — Fig. 40 zeigt eine Combination von $+\frac{2O\infty}{2}$ und O; Fig. 41 eine solche von $+\frac{2O\infty}{2}$, O und $\infty O\infty$. Diese hemiëdrische Form kommt namentlich am Schwefelkies vor, auch zeigt sie sich untergeordnet am salpetersauren Bleioxyd.

Fig. 37.

Fig. 38.

Fig. 39.

Fig. 40.

Fig. 41.

Im regulären System krystallisiren z. B. Diamant, Phosphor, Kalium, Natrium, Magnesium, Titan, Cadmium, Eisen, Blei, Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold, Speißkobalt, Schwefelkies, die Spinelle RO,R^2O^3, Nickelglanz, Schlippe'sches Salz, Fahlerz, Kalium-, Ammonium- und Natrium-Chlorid, -Bromid, -Jodid, Kalium- und Ammonium-Cyanid, Kalium- und Natrium-Fluorid, Flußspath, die Nitrate von Barium, Strontium und Blei, Kalialaun, Boracit, Granat, essigsaures Uranoxyd-Natron, Bleiglanz, Silberglanz.

Hexagonales System.

Das hexagonale (rhomboëdrisch-hexagonale, monotrimetrische, sechsgliedrige, 3- und 1-axige) System zeichnet sich aus durch 4 Axen, von welchen die 3 unter einander gleichen Nebenaxen a in einer Ebene liegen und unter Winkeln von 60^0 zu einander geneigt sind, die ungleichartige Hauptaxe c aber zu den 3 Nebenaxen in deren Durchschnittspunkt rechtwinkelig steht, Fig. 7 auf S. 300. Das allgemeinste Parameterverhältniß a : na : ra : mc führt sich zurück auf a : na : mc, da durch 3 gegebene Punkte die Lage einer ebenen Fläche vollständig bestimmt ist und sich also ra von selbst versteht, wenn a, na und mc gegeben sind. Indem man für dieses allgemeine Parameterverhältniß die wesentlich zu unterscheidenden möglichen Werthe einsetzt, erhält man ebenfalls 7 Hauptformen:

1. a : na : ra : mc = mPn, dihexagonale Pyramide;
2. a : na : ra : ∞c = ∞Pn, dihexagonales Prisma;
3. a : a : ∞a : mc = mP, Protopyramide;
4. a : a : ∞a : ∞c = ∞P, Protoprisma;
5. a : 2a : 2a : mc = mP2, Deuteropyramide;
6. a : 2a : 2a : ∞c = ∞P2, Deuteroprisma;
7. a : na : ra : oc = oP, Pinakoïd.

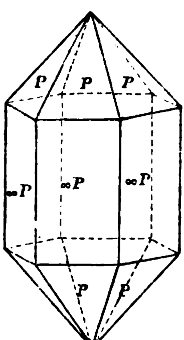
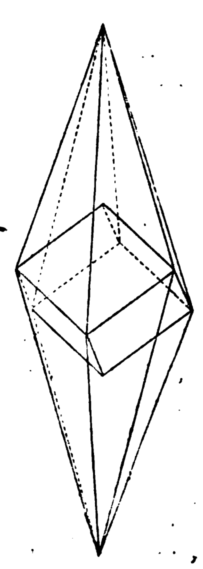


Fig. 42.

Fig. 42 giebt eine Combination des Prismas erster Ordnung mit der Grundpyramide, wie sie am Quarz vorkommt.

Die *hemiëdrischen* Formen leiten sich alle aus der Grundform *mPn* ab. Wachsen und verschwinden die alternirenden Flächen, so entsteht das hexagonale Trapezoëder $r\frac{mPn}{2}$ und $l\frac{mPn}{2}$. — Wachsen und verschwinden die correspondirenden Flächen, so entsteht die Tritopyramide $\frac{r}{l}\ \frac{mPn}{2}$ und $\frac{l}{r}\ \frac{mPn}{2}$. Dieselbe ist nur durch die Lage der Axen von der Protopyramide und der Deuteropyramide verschieden. — Fallen die alternirenden Sextanten weg, so entsteht das Skalenoëder $\pm\frac{mPn}{2}$ oder auch als R^m bezeichnet, da sich die Skalenoëderflächen durch die Seitenkanten des nachher zu betrachtenden Rhomboëders *R* nach der einfach verlängerten Hauptaxe erstrecken, Fig. 43. — Wachsen und verschwinden die alternirenden Flächen der Pyramide, so entsteht das Rhomboëder $+\frac{P}{2} = +R$ und $-\frac{P}{2} = -$R, je nachdem die Fläche oben vornen oder unten vornen ausgebildet ist.


Fig. 43.

Tetartoëdrische Formen. — Wachsen die correspondirenden Flächen der Tritopyramide, so entsteht eine dreiseitige trigonale Pyramide. Wie der Tritopyramide ein Tritoprisma entspricht, so giebt es auch ein trigonales Prisma. Auch das Skalenoëder kann noch hemiëdrisch werden

durch Wegfall der correspondirenden Flächen, wodurch ein tetartoëdrisches Trapezoëder gebildet wird, das wie ein verdrehtes Rhomboëder aussieht. Fig. 44 zeigt eine Gestalt des Chabasits und Fig. 45 eine solche des Kalkspaths, die eine Combination verschiedener Rhomboëder darstellen; in Fig. 46 (Kalkspath) ist ein Rhomboëder mit d. Prisma erster Ordnung, in Fig. 47 mit dem Prisma zweiter Ordnung combinirt. Fig. 48 u. Fig. 49 zeigen nicht congruente tetartoëdrische Formen des Quarzes. — Im hexagonalen System krystallisiren z. B. noch Graphit, Arsen, Tellur, Antimon, Wismuth, Zinkoxyd, Chromoxyd, Eisenoxyd, Thonerde, Greenokit, Zinkblende, Zinnober, Rothgiltigerz, Kalkspath, Manganspath, Eisenspath, Zinkspath, Bitterspath, Natronsalpeter, Alaunstein, Apatit, Beryll, Nephelin, Turmalin.

Fig. 44. Fig. 45. Fig. 46.

Fig. 47. Fig. 48. Fig. 49.

Die Krystalle sind selten ringsum vollkommen ausgebildet. Gewöhnlich sind sie *verzerrt*, d. h. nicht alle gleichartige Flächen erscheinen an ihnen auch gleich groß. Dabei bleibt aber ihre relative Lage gegen die Axen und ihre Neigung unter einander unverändert. So z. B. zeigen octaëdrische Krystalle von Alaun häufig nur die Hälfte eines Octaëders, wie wenn dieses parallel einer Octaëderfläche halbirt wäre, Fig. 50; oder nur das Mittelstück, wie wenn in der Richtung zweier paralleler Flächen Stücke abgeschnitten wären, Fig. 51. Die quadratische Combination Fig. 52 erscheint bei dem Kupferchlorid-Chlorkalium fast stets in der Verzerrung von Fig. 53.



Fig. 50.

Fig. 51.

Hemimorph nennt man Krystalle, wenn sie auf der einen Seite ganz anders ausgebildet sind, als auf der anderen. So z. B. finden sich am rhombischen Struvit an der oberen Hälfte die Flächen $P\bar{\infty}$, $P\breve{\infty}$, $4\,P\breve{\infty}$, $\infty P\breve{\infty}$; am unteren Ende dagegen die Flächen $^1/_3\,P\bar{\infty}$ und oP.

Fig. 52. Fig. 53.

Mitunter sind Krystalle fest und regelmäßig mit einander verwachsen. Bei den *Berührungszwillingen* erstrecken sich die beiden zusammengewachsenen Individuen nur bis zu der Zusammensetzungsebene, bei den *Durchkreuzungszwillingen* durchdringen sie einander. Die Zusammensetzungsebene ist immer einer wirklich vorhandenen oder möglichen Krystallfläche parallel und das eine Individuum erscheint gegen das andere (um 180°) verdreht gestellt. Das Hauptkennzeichen für Zwillingskrystalle sind einspringende Winkel.

Es giebt Substanzen, welche je nach den gegebenen Bedingungen wesentlich verschiedene Krystallformen annehmen, welche *dimorph*, *trimorph* oder überhaupt *polymorph* sind. Der natürlich vorkommende und der aus Schwefelkohlenstoff oder irgend einem anderen Lösungsmittel bei nicht zu hoher Temperatur krystallisirte Schwefel erscheint in spitzen Rhombenoctaëdern, Fig. 16, S. 304; beim Erstarren von geschmolzenem Schwefel oder langsamen Erkalten einer siedenden Lösung von Schwefel in Benzol von 80 auf 75° erhält man monoklinometrische Prismen; außerdem kennt man den Schwefel auch in amorphem Zustande. Calciumcarbonat kommt in Rhomboëdern als Kalkspath und in rhombischen Krystallen als Aragonit vor.

Isomorph nennt man zwei Körper, wenn sie analoge Zusammensetzung haben, in demselben Krystallsystem mit sehr ähnlichen Winkeln der Flächen krystallisiren und die Fähigkeit besitzen, sowohl sich in variirenden Verhältnissen zu homogenen Krystallen (isomorphen Mischungen), welche nicht die Eigenschaften mechanischer Gemenge haben, zu mischen, als auch die Krystalle des einen in einer Lösung des anderen Körpers fortzuwachsen. P. Groth (*Tabellarische Uebersicht der Mineralien nach ihren krystallographisch-chemischen Beziehungen geordnet*; Braunschweig 1874). In der eben erwähnten Schrift finden sich die verschiedenen Gruppen von isomorphen Substanzen übersichtlich aufgeführt. Wie schon S. 55 hervorgehoben wurde, darf man dem Isomorphismus nicht mehr die hohe Bedeutung für die theoretische Chemie, z. B. für die Bestimmung der Atomgewichte der Elemente beilegen. Nicht nur können in amorphen Körpern die entsprechenden Bestandtheile sich zu ungleichen Atomzahlen vertreten, wie Ba und Na^2 im mangansauren Barium $Ba\,Mn\,O^4$ und schwefelsauren Natrium $Na^2\,SO^4$; sondern es können auch ungleichwerthige Elementatome zu gleichen Atomzahlen als entsprechende Bestandtheile isomorpher Körper erscheinen wie Cl und Mn im überchlorsauren Kalium $K\,Mn\,O^4$. Um im letzteren Fall eine einigermaßen entsprechende Bindungsweise der beiderseitig vorhandenen Elementatome zu erzielen, müßte

man annehmen, daß das Krystallmolekül aus einer größeren Zahl der mitgetheilten kleinstmöglichen chemischen Grundmoleküle aufgebaut sei, in welchen die 4-werthigen Manganatome sich zum Theil wechselseitig binden. Man erhält dann immerhin einige Verschiedenheit in der Constitution isomorpher und gleichwerthiger Mengen der beiden Körper, aber eine derartige, wie sie sich ohnehin als bei isomorphen Körpern vielfach vorkommend durch die S. 297 angestellten Betrachtungen ergeben hat.

Der Begriff des Isomorphismus wird noch mehr verwickelt durch Beobachtungen von Breithaupt, Tschermak, A. Streng (*Jahrb. Min.* 1871, 725) u. A., wonach der trikline Albit und monokline Orthoklas lamellare Verwachsungen bilden können, welche Rammelsberg (*Pogg.* 126, 41) zum Theil für isomorphe Mischungen erklärt.

Es giebt auch Körper, welche *isodimorph* sind, wie z. B. Kaliumnitrat und Natriumnitrat, die beide sowohl in isomorphen rhombischen wie isomorphen rhomboëdrischen Formen erhalten werden können. Ebenso kann *Isotrimorphismus* u. s. f. vorkommen, man also im Allgemeinen von *Isopolymorphismus* reden.

Pseudomorphosen nennt man solche Krystalle, deren ursprüngliche Substanz mit Beibehaltung der Gestalt sich geändert hat.

Innerer Bau oder Textur der Krystalle. — Fast alle Krystalle sind nach gewissen Richtungen leichter trennbar als nach anderen. Diese vorzugsweise leichte *Spaltbarkeit* findet aber stets nur in solchen Richtungen statt, welche wirklich vorhandenen oder möglichen Krystallflächen parallel sind. Auch ist ein Krystall nach allen gleichartigen Flächen stets in demselben Grade spaltbar. Ebenso zeigen gleichartige Flächen auch andere physikalische Eigenschaften in gleichem Grade, wie Glanz, Farbe, Härte. In der Richtung gleichartiger Axen leitet ein Krystall die Wärme (vergl. „Wärmeleitung in Krystallen"), die Electricität, das Licht in gleicher Weise. Die verschieden leichte Trennbarkeit der Krystalle nach gewissen Richtungen zeigt sich nicht nur bei mechanischer Einwirkung, sondern auch bei chemischer an der Gestalt der Vertiefungen, welche nicht zu rasch einwirkende auflösende Flüssigkeiten, wie Wasser oder mehr oder weniger verdünnte Säuren je nach der Beschaffenheit der Krystallsubstanz, erzeugen, an den sogenannten *Aetzfiguren.*

Nachdem Brewster die Erscheinungen sternförmiger Figuren, des Asterismus an Krystallen des regulären, hexagonalen und quadratischen Systems durch leichtes Aetzen mit Wasser oder verdünnten Säuren oder auch durch Rauhschleifen hervorgerufen hatte, beschrieb v. Kobell (*Sitzungsber. der bayr. Akad.*, 10. Jan. 1863; *im Ausz. J. pr. Chem.* 88, 397; *J. B.* 1863, 2) eine ganze Reihe optischer Erscheinungen an geätzten Krystallflächen bei transmittirtem oder reflectirtem Lichte. Er zeigte selbst in einzelnen Fällen, daß diese sog. Asterien ihren Grund hätten in kleinen regelmäßigen Vertiefungen auf den mit dem betreffenden Lösungsmittel behandelten Krystallflächen. So beobachtete er dreiseitige Vertiefungen auf den Hauptrhomboëderflächen des Calcits und den Octaëderflächen des Alauns, vierseitige auf den Tafelflächen des rothen Blutlaugensalzes. Es lag demnach nahe, diese Vertiefungen einem eingehenden Studium zu

unterwerfen, wie es früher schon von LEYDOLT (*Wien. Akad. Ber.* 15, 59; 19, 10; *J. B.* 1855, 917; 1856, 881; auch früher *J. B.* 1851, 834; 1852, 370) für den Quarz und Aragonit geschehen war, dort freilich hauptsächlich zu dem Zwecke, die Art der Zwillingsverwachsung dieser Mineralien klar zu legen. In der Absicht, die Aetzfiguren als solche besonders an einfachen Krystallen zu studiren, unternahm K. HAUSHOFER (*Ueber den Asterismus und die Lichtfiguren am Calcit;* München 1865) eine Untersuchung verschiedener Flächen namentlich des Calcits, sowie des Dolomits und des gelben Blutlaugensalzes. G. ROSE beschrieb gelegentlich die Aetzfiguren des Schwefelkieses, sowie kurz vor seinem Tode die bei der Verbrennung des Diamants auf dessen Octaëderflächen auftretenden mikroskopischen Vertiefungen. Letztere sind ebenfalls als Aetzfiguren zu betrachten, wobei der Sauerstoff das corrodirende Mittel bildet. HEINR. BAUMHAUER (*Sitzungsber. der bayr. Akad.* 138, 563; 139, 349; 140, 271; theilweise früher *Pogg.* 114, 459, und dann *Deutsche Ges. Ber.* 1872, 857) untersuchte außer verschiedenen Alaunen, dem Calcit, Aragonit, rothen und gelben Blutlaugensalz noch eine Reihe anderer Körper, wie Seignettesalz, Zucker, Kaliumdichromat, Siderit, Eisen- und Kupfervitriol, schwefelsaures Nickeloxydul-Kali und Ammoniak, schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak, essigsaures Kupferoxyd, Borax u. s. w. Derselbe erörtert auf Grund der bisher über die Aetzfiguren angestellten Untersuchungen folgende Fragen: 1) In welcher Beziehung stehen die Aetzfiguren zu den Spaltungsrichtungen der Krystalle? 2) Wie verhalten sich isomorphe Körper hinsichtlich ihrer Aetzfiguren? 3) Geben die Aetzfiguren ein Mittel an die Hand, die absolute Gestalt der Krystallmoleküle festzustellen?

1. In einzelnen Fällen scheint die Gestalt und Lage der Aetzfiguren direkt von den im Krystall herrschenden Spaltungsrichtungen abzuhängen. Dieß findet z. B. statt auf der Geradendfläche des Calcits, für deren dreiseitige mit verdünnter Salzsäure erzeugte Aetzeindrücke ein bestimmter Zusammenhang mit den Spaltungsrichtungen besteht (*Pogg. Ann.* 140, 271). Doch ergiebt sich in anderen Fällen, daß die Aetzfiguren auch im geraden Gegensatz zu den Spaltungsrichtungen stehen können. So würde man u. A. statt der dreiseitigen Vertiefungen des Hauptrhomboëders des Calcits sowie der drei-, zuweilen fünfseitigen der tafelartigen Fläche M = a : ∞b : ∞c des Kaliumdichromats den Spaltungsrichtungen gemäß vierseitige Aetzfiguren erwarten. Der Diamant zeigt beim Verbrennen, wie oben erwähnt, auf seinen Oktaëderflächen dreiseitige Vertiefungen, welche einem Ikositetraëder a : a : 1/3 a entsprechen, während seine Spaltungsrichtung oktaëdrisch ist. Für die verschiedenen mit Salpetersalzsäure geätzten Flächen des Schwefelkieses beschreibt G. ROSE pyritoëdrische Vertiefungen, während die Spaltungsrichtungen dieses Minerals hexaëdrisch und oktaëdrisch sind. Das Steinsalz zeigt, wenn es einige Zeit der feuchten Luft ausgesetzt war, nach LEYDOLT auf den Würfelflächen kleine Vertiefungen, die einem Pyramidenwürfel entsprechen, wohingegen seine Spaltungsrichtung hexaëdrisch ist. Man wird hieraus schließen dürfen, daß, wenn sich auch in einzelnen Fällen eine gewisse Uebereinstimmung zwischen den Aetzfiguren und den Spaltungsrichtungen zeigt, doch im Allgemeinen ein direkter und einfacher Zusammenhang zwischen beiden Trennungsrichtungen nicht vorhanden ist. Die Flächen der Aetzeindrücke sind überdies manchmal solche, welche bisher noch gar nicht als Krystallflächen an den betreffenden Körpern beobachtet wurden. Dies gilt z. B. für den Diamant, an welchem man bisher noch keine Ikositetraëderflächen gefunden hat. Man kann demnach nur allgemeinere Beziehungen zwischen den Aetzfiguren und den Symmetrieverhältnissen der betreffenden Krystalle aufsuchen, was denn auch stets gelingt. Warum aber die Flächen der Aetzeindrücke in jedem Falle gerade diese und keine anderen sind; dies

zu erklären, dazu fehlen uns bisher wohl noch alle sicheren Anhaltspunkte. Allerdings ist das auch eine Frage, die das innerste Wesen der Krystallindividuen berührt.

2. Von vornherein ließe sich erwarten, daß isomorphe Körper auch hinsichtlich ihrer Aetzfiguren übereinstimmen würden. Dies ist jedoch nicht immer der Fall, und man kann hiernach zwei Arten von isomorphen Körpern unterscheiden. Die Krystalle der ersten Art zeigen auf entsprechenden Flächen dieselben Aetzfiguren nach Gestalt und Lage, bei denjenigen der zweiten Art hingegen unterscheiden sich die Aetzfiguren analoger Flächen namentlich durch ihre Lage von einander. Zu der ersten Gruppe gehören z. B. Thonkalialaun, Chromkalialaun und Eisenkalialaun, ferner schwefelsaures Nickeloxydul-Kali, schwefels. Nickeloxydul-Ammoniak und schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak. Zur zweiten Gruppe sind zu rechnen Calcit, Dolomit und Siderit, indem die beiden letzteren auf dem Hauptrhomboëder die umgekehrte Lage der mit Salzsäure erhaltenen dreiseitigen Vertiefungen aufweisen wie der Calcit. Mit dem gleichen oder ungleichen Verhalten isomorpher Körper hinsichtlich ihrer Aetzfiguren stimmt auch der namentlich von v. Kobell und K. Haushofer beobachtete gleiche oder ungleiche Asterismus der betreffenden geätzten Flächen überein. So sagt z. B. v. Kobell in seiner oben angeführten Abhandlung: „Kalialaun, Ammoniak- und Chromalaun verhielten sich (bezüglich ihres Asterismus) ganz gleich. — Die isomorphen Verbindungen: schwefels. Nickeloxyd-Ammoniak, schwefels. Eisenoxydul-Ammoniak, schwefels. Nickeloxyd-Kali und das ähnliche Kobaltsalz verhielten sich (der schwefelsauren Ammoniak-Magnesia) ganz ähnlich“. Und an einer anderen Stelle: „Das Reflexionsbild beim geätzten Dolomit ist von dem des Calcits dadurch verschieden, daß der Winkel zwischen den (beiden gleichen) Strahlen *a* merklich stumpfer, und daß der (dritte) Strahl *n* sehr kurz und nicht wie beim Calcit dem Randeck, sondern dem Scheiteleck zugewendet ist. Siderit aus dem Nassau'schen verhielt sich, in Salzsäure gekocht, ähnlich wie Dolomit“.

3. Weniger bestimmt als auf die beiden vorhergehenden Fragen fällt die Antwort auf die dritte Frage aus, welche in naher Beziehung zu den unter 1) gemachten Bemerkungen steht. Leydolt war der Ansicht, die Vertiefungsgestalten seien zugleich die Gestalten der Moleküle der Krystalle. Er sagt: „Die Gestalten, welche diesen Vertiefungen entsprechen, kommen, wie man aus allen Erscheinungen schließen muß, den kleinsten regelmäßigen Körpern zu, aus welchen man sich den Krystall zusammengesetzt denken kann.“ Etwas anders spricht sich K. Haushofer (*Ueber den Asterismus etc.* München 1865, S. 19) hierüber aus. „Zwei Umstände“, sagt derselbe, „geben uns die Berechtigung, an der Allgemeingültigkeit des Leydolt'schen Satzes zu zweifeln. Die Beobachtung, daß bei genauer Untersuchung solcher Formen stets noch regelmäßig angeordnete Streifungen und Vertiefungen auf den Flächen derselben gefunden werden, sowie die Thatsache, daß man selbst nach der Anwendung ganz schwacher Lösungsmittel so häufig mit gewölbten Flächen zu thun hat, machen es wahrscheinlich, daß man nicht bei der Form der ersten Krystallindividuen angekommen ist, sondern immer noch Aggregate solcher vor sich hat. Damit ist keineswegs die Möglichkeit ausgeschlossen, daß diese Aggregate die Form der ersten Individuen repetiren und so mittelbar eine Kenntniß dieser gestatten“. Allein auch diese Auffassung der Sache dürfte nach H. Baumhauer noch zu weit gehen. Demselben scheint nämlich der Umstand, daß zuweilen gewisse Flächen an den Vertiefungsgestalten erst sekundär auftreten oder auch je nach der Art der angewandten Lösungsmethode ganz fehlen können, — der Arragonit liefert z. B. auf derselben Fläche unter Umständen ziemlich von einander abweichende Vertiefungen — darauf hinzudeuten, daß man die wirkliche Gestalt der einzelnen Krystallmoleküle auf diesem Wege allein wohl kaum zu ermitteln im Stande sei; die Aetzfiguren möchten wohl in naher Beziehung zu den Molekularformen stehen, wenn auch nicht allein von diesen abhängen. Man sei berechtigt, aus dem verschiedenen Verhalten gewisser isomorpher Körper hinsichtlich ihrer Aetzfiguren den Schluß zu ziehen, daß auch die Moleküle derselben keine vollkommene, sondern vielleicht nur eine einseitige Uebereinstimmung der Form zeigen.

Die allgemeinen Resultate von Untersuchungen über das *Wachsthum der Krystalle* des regulären Systems faßt A. Knop (*Molekularconstitution und Wachsthum der Krystalle;* Leipzig 1867; *J. B.* 1867, 1) in folgenden

Sätzen zusammen: Die geometrisch und mechanisch möglichen einfachsten Gleichgewichtslagen der Moleküle können durch Molekularlinien ausgedrückt werden, welche gleichzeitig auch die Wachsthumsrichtungen der Krystalle, d. h. die Richtungen der größten Anziehung der Atome sind. Im regulären System fallen diese Molekularlinien mit den octaëdrischen Hauptaxen, den trigonalen und den rhombischen Zwischenaxen zusammen. Da dieselben Atome bei gleicher oder wechselnder Anzahl verschiedenartige Moleküle bilden können, so ist auch denkbar, daß jede Substanz in jedem System krystallisiren kann und nur die Constanz der besonderen Bedingungen der Krystallbildung scheint die Zahl der vorkommenden Fälle von Pleomorphie zu beschränken. Die Wachsthumsricktungen der Krystalle sind mit den Gleichgewichtslagen der Moleküle veränderlich. Hat das Wachsthum eines Krystalls in der Richtung einer Art von Axen stattgefunden, so kann derselbe nicht in einer Lösung derselben Substanz weiter wachsen, wenn diese eine andere Wachsthumsrichtung bedingt; auch können isomorphe Körper unter so verschiedenen Bedingungen sich ebensowenig mischen, als über einander fortwachsen. Die Isomorphie hängt demnach von gleicher Art des Wachsthums ab. Auch die Zwillingsbildung steht mit der Wachsthumsart der Krystalle in directem Zusammenhang (die Zwillingsaxen erscheinen als Molekularlinien); dagegen ist zwischen den Wachsthumsrichtungen und der Spaltbarkeit der Krystalle ein einfaches Abhängigkeitsverhältniß nicht erkennbar.

Die *Krystallgerippe*, nämlich diejenigen Krystallbildungen, die unter der allgemeinen Bezeichnung: drahtförmig, haarförmig, gestrickt, federartig, dendritisch, sternförmig u. s. w. angeführt werden, gehören nach Beobachtungen von J. Hirschwald (*Jahrb. Min.* 1870, 183; *J. B.* 1870, 6) nicht zu den sogenannten unregelmäßigen oder Mißbildungen, als welche sie bisher fast allgemein betrachtet wurden, sie erscheinen vielmehr als gesetzmäßige Uebergangsbildungen, die bei fortschreitender Entwicklung das Krystallindividuum mit continuirlichen Flächen erzeugen.

Die *Hauptsätze der Krystallographie* und Krystallphysik sind nachstehend auch unter Zugrundelegung der immer mehr Eingang und Verbreitung findenden Miller'schen Methode entwickelt, in fast durchgehends wörtlicher Wiedergabe einer übersichtlichen Darstellung von Aristides Brezina (*Mineral. Mittheil., gesammelt von G. Tschermak* 1872, 125 bis 160). Gerade die Miller'sche Methode ist einer elementaren Behandlung fähig, welche fast ohne Anwendung des Calcüls nicht nur die rasche und sichere Entwicklung aller Combinationen auf dem Wege der Zonenbeobachtung, sondern auch die Erkenntniß der physikalischen Eigenschaften der Krystalle auf Grundlage ihrer Symmetrieverhältnisse ermöglicht, und nicht nur durch diese Einfachheit und Gründlichkeit, sondern auch in jeder Beziehung den übrigen gebräuchlichen von Weiss, Naumann und Levy herrührenden vorzuziehen ist. Während aber diese Ableitungsmethode für den krystallographischen Theil erst durch v. Lang (*Krystallographie*; Wien, Braumüller 1866) durchgeführt wurde, ist ein wesentliches Moment der Miller'schen Methode die von Whewell (*Phil. Trans.* 1825, 87) herrührende Art der Flächenbezeichnung. Brezina giebt nachstehend in ein-

gehender übersichtlicher Weise die zum Lösen von Combinationen und zur Erkenntniß des physikalischen Wesens der Krystalle nothwendigen Entwicklungen. Er behandelt im ersten Abschnitte nach dem Vorgange Miller's die rein geometrischen Verhältnisse der Krystalle, soweit sie zur Bestimmung der Combinationen erforderlich sind. Der zweite Abschnitt handelt von den möglichen Krystallsystemen und den ihnen entsprechenden Symmetrieverhältnissen und ist auszugsweise dem angeführten Werke v. Lang's entnommen. Im dritten Abschnitt zeigt Derselbe, wie sich unter Zugrundelegung des optischen Verhaltens der Krystalle im Allgemeinen die optischen Verhältnisse für die einzelnen Krystallsysteme aus ihrer Symmetrie ableiten lassen.

I. Die geometrischen Verhältnisse der Krystalle.

§. 1. Die *Flächenbezeichnung* nach Miller. Die Lage einer Ebene ist eindeutig bestimmt, wenn ihre Abschnitte (oH, oK, oL Fig. 54) an drei nicht parallelen, aus einem Punkte o entspringenden geraden Linien (oX, oY, oZ) gegeben sind; diese Geraden heißen die Axen, der Punkt o der Axenmittelpunkt, die Ebenen je zweier Axen, XoY, YoZ, ZoX die Axenebenen, die Abschnitte oH, oK, oL die Parameter der Fläche HKL. Da jede Axe von o aus betrachtet zwei Seiten hat, so unterscheidet man positive und negative Halbaxen und bringt demgemäß die Axenabschnitte als $+ oH$ oder $- oH$..... in Rechnung. Die Verbindungslinien je zweier Axenabschnitte einer Ebene (HK, KL, KH) geben die Durchschnitte der Ebene HKL mit den 3 Axenebenen. Multiplicirt man die drei Parameter einer Fläche mit derselben Zahl, so bleibt die Richtung der Fläche unverändert, sie wird nur parallel sich selbst verschoben.

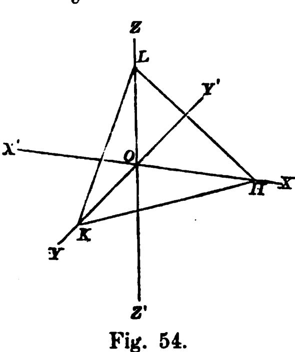


Fig. 54.

Fig. 55. Aus der Gleichheit der Verhältnisse: $\frac{oH'}{oH} = \frac{oK'}{oK} = \frac{oL'}{oL} = m$ ergiebt sich die Aehnlichkeit der Dreiecke KoL, mit $K'oL'$ u. s. w. und daraus der Parallelismus von HKL mit $H'K'L'$.

Ist (Fig. 56) noch eine zweite Fläche ABC mit den Parametern $oA\ oB\ oC$ gegeben, welche man abc nennen kann, also $oA = a$; $oB = b$; $oC = c$, so ist die Fläche HKL auch bestimmt, wenn die Verhältnißzahlen $h = \frac{oA}{oH} = \frac{a}{oH}$, $k = \frac{oB}{oK} = \frac{b}{oK}$; $l = \frac{oC}{oL} = \frac{c}{oL}$ bekannt sind; ebenso ist eine 3. Fläche $H'K'L'$ bestimmt durch ihre Verhältnißzahlen oder Indices $h'k'l'$, wobei

$$h' = \frac{a}{oH'};\ k' = \frac{b}{oK'};\ l' = \frac{c}{oL'}.$$

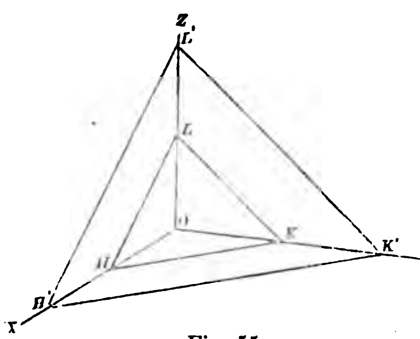


Fig. 55.

Wenn also 3 Ebenen XoY, YoZ, ZoX gegeben sind, deren drei Durchschnittslinien die Axen oX, oY, oZ repräsentiren, ferner eine vierte Fläche ABC, deren Abschnitte auf diesen Axen als Maßstab für die Axenlängen gelten, so ist jede beliebige Fläche in ihrer Richtung vollkommen bestimmt, wenn ihre Indices, d. h. die Verhältnisse zwischen den Parametern von ABC und ihren entsprechenden eigenen gegeben sind.

Die Größen abc und die Axenebenen sind für einen und denselben Krystall constant; bezüglich der Indices hkl sind gewisse Hauptfälle zu unterscheiden.

I. Alle drei Indices von o verschieden $(h, k, l) \gtrless o$, Octaidflächen, Pyramidenflächen; der allgemeine Fall.

II. Ein Index, z. B. $l = o$; die Fläche h, k, o ist ersichtlich der Axe oZ parallel, denn man hat $l = \frac{oc}{oL} = \frac{c}{oL} = o$.

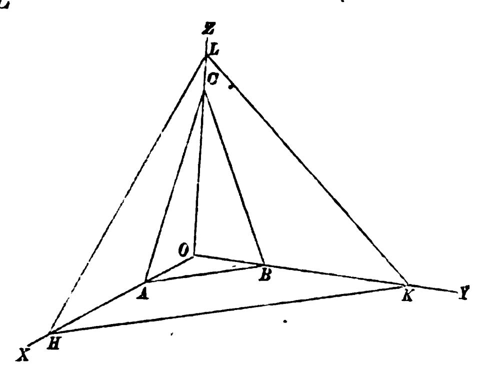


Fig. 56.

Da $oC = c$ constant ist, kann dieser Bruch nur o werden, wenn oL unendlich groß wird; wenn aber die Fläche hko die Axe oZ erst in unendlicher Entfernung schneiden soll, so heißt das: sie ist ihr parallel. Ebenso bezeichnen $k = o$ ..... hol und $h = o$ ..... okl derartige, der Axe der Y, beziehungsweise X parallele Flächen; derartige Flächen aber heißen Dodecaïd- oder Prismen- (Domen-) Flächen.

III. Zwei Indices $= k = l = o$ .... 100; $l = h = o = 010$; $h = k = 0$ ... 001. Die Fläche 100 hat erstens den Index $k = o$ und ist daher nach obigem der Y-Axe parallel, aber ebenso auch der Z-Axe, wegen $l = o$; diese Fläche enthält also die beiden Axen YZ, sie ist somit parallel zur Axenebe YoZ; man nennt solche Flächen Pinakoïde, sie sind diejenigen, durch deren Durchschnittslinien die Lage der Axen bestimmt wird.

Sind die Axenebenen parallelen Flächen XoY, YoZ, ZoX, sowie die Flächen ABC und HKL wirkliche oder mögliche Flächen eines Krystalls, so lehrt die Erfahrung, daß sich die Indices hkl einer jeden an diesem Krystall möglichen Krystallfläche jederzeit unter einander wie rationale Zahlen verhalten. Dieses Gesetz, das erste Grundgesetz der Krystallographie, wird das Gesetz von der Rationalität der Indices genannt; es ist von größter Wichtigkeit und gestattet die Ableitung eines großen Theiles der übrigen krystallographischen Gesetze. Wenn sich aber die Indices hkl einer jeden Krystallfläche wie rationale Zahlen verhalten, so ist es immer möglich, für dieselben drei ganze positive oder negative Zahlen zu setzen, da die Richtung einer Ebene ungeändert bleibt, wenn man ihre drei Indices mit derselben Zahl multiplicirt. Die Erfahrung lehrt nun weiter, daß die Indices der häufiger auftretenden Flächen fast immer durch die einfachsten ganzen Zahlen 0 und 1, seltener 2 darstellbar sind, so daß die Rechnung mit denselben eine sehr einfache wird.

§. 2. *Zonenregeln.*

Von der größten Wichtigkeit für die Entwicklung der Combinationen ist die Berücksichtigung der an einem Krystall auftretenden Zonen. Zwei Ebenen, die einander nicht parallel sind, schneiden sich, gehörig vergrößert, jederzeit in einer geraden Linie; alle jene Ebenen nun, deren Durchschnittslinien unter einander derselben geraden Linie parallel sind, gehören einer Zone an und heißen tautozonale Flächen; die Gerade, der ihre Durchschnittslinien parallel sind, heißt Zonenaxe (Fig. 57). Da die Zonenaxe allen Flächen der Zone parallel ist, wird eine zur Zonenaxe senkrechte Ebene P auch auf allen Flächen der Zone senkrecht stehen, und wenn man auf jede Zonenfläche eine senkrechte Gerade errichtet, so werden alle diese Normalen der erwähnten Fläche P parallel sein; von dieser wichtigen Eigenschaft tautozonaler Flächen, daß ihre Normalen alle in einer zur Zonenaxe senkrechten Ebene liegen, wird bei Erörterung der sphärischen Projection Gebrauch gemacht.

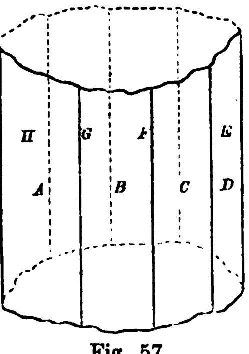


Fig. 57.

Nachdem die Richtung der Zonenaxe schon durch den Durchschnitt zweier einander nicht paralleler Ebenen bestimmt ist, muß es möglich sein, aus den bestimmenden Elementen dieser Ebenen, den Indices, solche Größen zu

berechnen, welche für die Axe der durch diese Ebenen gebildeten Zone charakteristisch sind. Es seien P (hkl) und Q (pqr) die beiden Ebenen, schreibt man ihre Indices doppelt übereinander

$$\begin{array}{cccccc} h & k & l & h & k & l \\ & \times & \times & \times & & \\ p & q & r & p & q & r \\ \hline \multicolumn{6}{c}{kr - lq;\; lp - hr;\; hq - kp} \\ \multicolumn{6}{c}{u \qquad\quad v \qquad\quad w} \end{array}$$

und multiplicirt nun kreuzweise, vom zweiten oberen Index k beginnend und die Größen, die durch Multiplication von rechts oben mit links unten erhalten werden, subtrahirend von denen, die von links oben nach rechts unten multiplicirt wurden, so erhält man drei ganze positive oder negative Zahlen $(u\ v\ w)$, die für die durch PQ gebildete Zone bestimmend sind und Zonenindices genannt werden; zum Unterschiede von den Flächenindices sollen sie in eckige Klammern eingeschlossen werden. Die Zonenindices einer Zone von mehr als zwei Flächen kann man natürlicherweise aus je zwei beliebigen, nicht parallelen Flächen der Zone berechnen; man erhält immer denselben Werth, abgesehen von einem constanten Factor aller drei Indices, mit dem ja alle drei Indices jederzeit multiplicirt werden können, ohne die Richtung der dargestellten Fläche oder Linie zu verändern.

Soll nun in der obigen Zone PQ eine dritte Fläche R $(x\,y\,z)$ gelegen sein, so giebt es dafür ein einfaches Merkmal, dessen Ausdruck sich daraus ergiebt, daß die Zonenaxe $[PR]$ oder $[QR]$ dieselben Indices (bis auf einen constanten Factor) besitzen müsse, wie $[PQ]$; dieses Merkmal ist das Bestehen der Gleichung $ux + vy + wz = o$. Ist die Gleichung erfüllt, so liegen die drei Flächen PQR in derselben Zone. Sind die Symbole zweier Zonen $[efg]$ und $[uvw]$ gegeben, so wird das Symbol der in beiden Zonen gelegenen Fläche $(x\,y\,z)$ abermals durch kreuzweise Multiplication gefunden:

$$\begin{array}{cccccc} e & f & g & e & f & g \\ & \times & \times & \times & & \\ u & v & w & u & v & w \\ \hline \multicolumn{6}{c}{fw - gv;\; gu - ew;\; ev - fu} \\ \multicolumn{6}{c}{x \qquad\quad y \qquad\quad z} \end{array}$$

auf dieselbe Weise wie das Zonensymbol aus den Indices zweier Flächen. Am Schlusse dieses Abschnittes sind die wichtigsten speciellen Zonenregeln und einige Beispiele von Zonenentwicklungen gegeben.

§. 3. *Sphärische Projection.*

Als einfachstes Mittel die gegenseitige Lage der Flächen eines Krystalls darzustellen, dient die von NEUMANN eingeführte Kugelprojection: sie bietet den Vortheil, schon bei ganz roher Ausführung ein Bild des Zonenverbandes an einem Krystall zu gewähren, und die Bestimmung der Indices seiner Flächen nach Annahme einer Grundform meist ohne jede Messung zu gestatten. Zu diesem Behufe denkt man sich aus einem Punkte o (Fig. 58) im Inneren des Krystalls senkrecht gerade Linien oa, oa', ob, oc, oc', od, oe, auf alle seine Flächen gezogen; nun construirt man um den Punkt O als Centrum eine Kugel von beliebigem Radius und verlängert die genannten Senkrechten bis zu ihrem Durchschnitt mit der Kugel in den Punkten $A\,A'\,B\,C\,C'\,D\,E\ldots.$, welche

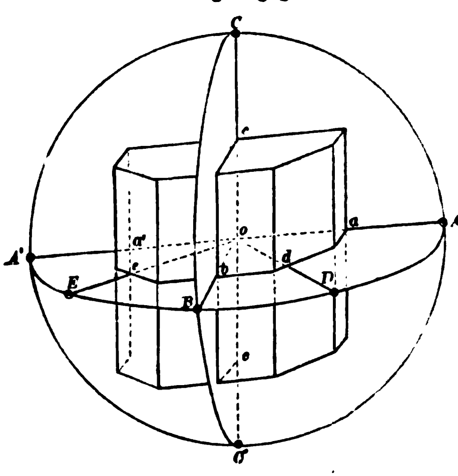


Fig. 58.

die *Pole* der betreffenden Flächen genannt werden. Aus dieser Construction, in welcher der Deutlichkeit halber nur die vordere Seite gezeichnet ist, sieht man ohne Weiteres, daß die Pole tautozonaler Flächen, z. B. *ADBEA'*, in einem größten Kreise der Kugel gelegen sind, da ja die Normalen zu tautozonalen Flächen in einer Ebene liegen, die durch *o* gehen muß, von welchem Punkt aus alle Normalen gezogen wurden; eine durch den Mittelpunkt gelegte Ebene schneidet aber die Kugel in einem größten Kreise, der folglich die Pole der tautozonalen Flächen enthält.

Um nun eine solche, die Pole der Krystallflächen enthaltende Kugel zu zeichnen, kann man verschiedene Projectionsmethoden wählen, von denen die durch Miller eingeführte stereographische die vortheilhafteste ist. Als Projectionsebene wählt man bei derselben (Fig. 59) eine durch den Kugelmittelpunkt *c* gehende Ebene, welche nach dem obigen die Kugel in einem größten Kreise *ABA'B'*, dem Grundkreise, schneidet; errichtet man einen zu demselben senkrechten Kugeldiameter *OC*, dessen Endpunkte *o* und *C* von jedem Punkte des Grundkreises um 90° abstehen, so soll der untere Pol *O* der Augpunkt sein; man hat also nur jeden Pol auf der Kugel *ABCDEF*.... mit dem Augpunkte *o* durch eine gerade Linie zu verbinden; die Durchschnitte *ABcdef* ... dieser geraden Linien mit dem Grundkreise geben die stereographischen Projectionen der Pole *ABCD* ... In der Regel wird der Grundkreis senkrecht zu den Flächen einer Zone angenommen, so daß die Projectionen dieser Flächen Punkte der Peripherie des Grundkreises werden.

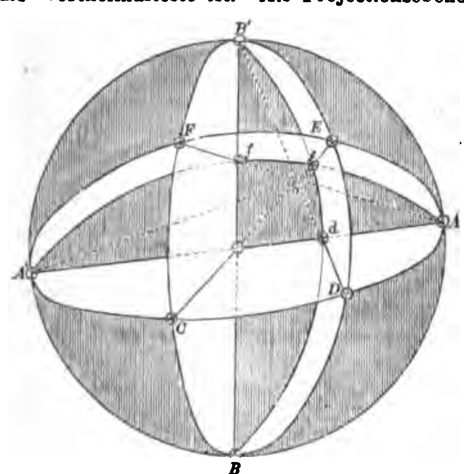


Fig. 59.

Die wichtigsten Eigenschaften einer solchen Projection sind nun folgende: 1. Jeder Kreis auf der Kugel wird als Kreis oder als Durchmesser projicirt. 2. Jeder Großkreis auf der Kugel wird als Kreisbogen projicirt, der den Grundkreis in den Endpunkten eines Durchmessers desselben schneidet oder als Durchmesser selbst; in einem solchen Kreisbogen liegen daher auch die Pole tautozonaler Flächen, z. B. *AefA'*; *BdeB'*; *BcfB'*; *AdcA'* Fig. 59. 3. Nennt man Pol eines Zonenkreises *HK*, Fig. 60, jenen Punkt *P*, der auf der Kugel von allen Punkten dieses Kreises um 90° absteht (also die Projection einer zu den Zonenflächen senkrechten Fläche), so gilt der Satz: Der Normalenwinkel zweier Flächen *H* und *K* ist gleich dem Kreisbogen *h k*, der von den verlängerten geraden Linien *PH* und *PK* am Grundkreise abgeschnitten wird.

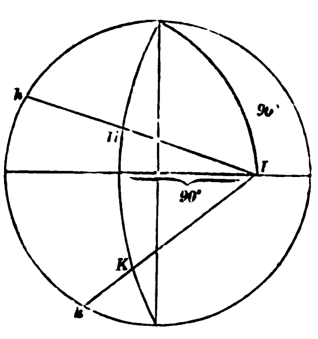


Fig. 60.

Aus diesen drei Eigenschaften ergeben sich alle Regeln zur Construction der stereographischen Projection. Zunächst sieht man sofort, daß die Normalenwinkel aller durch Punkte des Grundkreises projicirten Flächen durch die zwischen den Polen eingeschlossenen Kreisbögen gegeben sind; daß alle durch das Centrum des Grundkreises gehenden Zonen als Durchmesser projicirt werden; daß ferner der Pol einer solchen Zone wiederum in den Grundkreis fällt und zwar an einen der Endpunkte des zur Zone senkrechten Durchmessers.

Ist die Projection *P* eines Poles gegeben (Fig. 61) und die der parallelen Gegenfläche gesucht, so ist zunächst klar, daß dieselbe außerhalb des Grundkreises gelegen sein muß; legt man durch *P* und den Mittelpunkt *o* des Grundkreises eine

Zone, so muß der Gegenpol P' in derselben liegen, da ja eine jede Zone, in der eine Fläche gelegen ist, auch die zu dieser Fläche parallele Gegenfläche enthalten muß; auf dieser Zone PO haben wir jetzt nur mehr den um 180° von P abstehenden Punkt aufzusuchen, um P' zu erhalten; zu diesem Behufe ziehe man nach der oben erwähnten dritten Eigenschaft der Projection von einem der Punkte R *oder* Q, die nach dem früheren die Pole der Zone PO darstellen, z. B. R, eine Gerade RPp bis zum Durchschnitt mit dem Grundkreis, suche den Punkt p' des Grundkreises auf, der um 180°, den verlangten Winkel, von p absteht, und ziehe nun eine Gerade, $Rp'P'$, deren Durchschnitt mit der Zone PO den Gegenpol von P gibt.

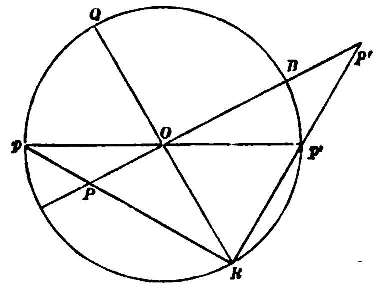


Fig. 61.

Sind zwei Pole PQ gegeben, Fig. 62, und die durch dieselben gehende Zone gesucht, so sucht man zu einer derselben den Gegenpol, z. B. P', der ja ebenfalls in der Zone PQ liegen muß; durch die drei Punkte PQP' legt man nach bekannter Methode (Errichtung von Senkrechten in den Halbirungspunkten der Verbindungslinien je zweier Punkte) einen Kreisbogen, der die verlangte Zone darstellt.

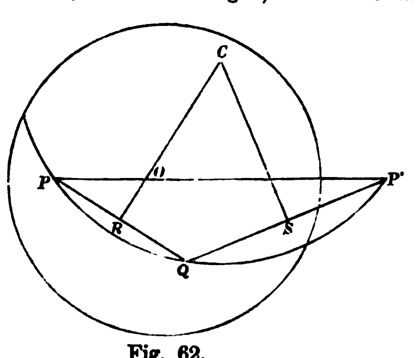


Fig. 62.

Um den Pol einer gegebenen Zone CR zu finden (Fig. 63), ist zu berücksichtigen, daß derselbe von jedem Punkte des Zonenkreises um 90° abstehen muß; sind nun C, D die Durchschnittspunkte der Zone mit dem Grundkreise, so zieht man den Durchmesser CD und einen zu diesem senkrechten EF, und es ist klar, daß der gesuchte Pol in der Zone EF liegen muß; da er nun von jedem Punkte der Zone, also auch von R, um 90° abstehen soll, der Pol der Zone EF aber einer der Punkte C oder D ist, so ziehe man die Geraden CRr und CPp so, daß der Bogen $rp = 90°$, und findet dadurch den Pol P der Zone CRD.

Damit sind alle diejenigen Hülfsmittel gegeben, die zur Construction und Benützung der Projection benöthigt werden; in der Regel reicht man jedoch mit den einfachsten derselben aus, insbesondere da es bei dieser Projectionsmethode nicht auf die erreichbare größte Genauigkeit, sondern lediglich auf ein anschauliches Bild des Flächenzusammenhanges ankommt.

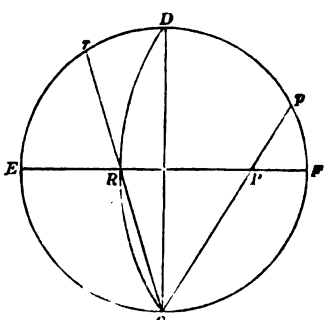


Fig. 63.

Als Schluß dieses Abschnittes mögen noch einige aus dem Zonengesetz abgeleitete specielle Regeln und ein Beispiel einer vollständigen Entwicklung gegeben werden.

1. Zone durch zwei Pinakoïde

$$\begin{array}{l} 100\ 100 \\ 010\ 010 \\ \hline 0.0-0.1;\ 0.0-1.0;\ 1.1-0.0 \\ \quad 0 \qquad\quad 0 \qquad\quad 1 \end{array}$$

[001], also das Zeichen des dritten Pinakoïds. Soll eine Fläche *hkl* in dieser Zone liegen, so muß $h \,.\, o + k \,.\, o + l \,.\, 1 = o$ sein, also $l = 0$, das allgemeine Zeichen einer in der Zone $100 \,.\, 010 =$ [001] liegenden Fläche wird daher *hko*.

2. Zone durch ein Pinakoïd und eine beliebige Fläche

$$\begin{array}{cc} hkl & hkl \\ 100 & 100 \\ \hline \end{array}$$

$$k \,.\, o - l \,.\, o;\; l \,.\, 1 - h \,.\, o;\; h \,.\, o - k \,.\, 1.$$

$$o \qquad l \qquad \bar{k}$$

Soll eine dritte Fläche xyz in dieser Zone $[o\bar{l}k]$ liegen, so muß $x.o + y.l - k.z = o$ oder $yl = kz$; $\frac{y}{z} = \frac{k}{l}$ sein. Geht daher eine Zone durch ein Pinakoïd, so ist für alle Flächen dieser Zone das Verhältniß jener zwei Indices, die im Zeichen des Pinakoïdes o sind, constant.

3. Die unter 1 und 2 gegebenen Regeln sind specielle Fälle einer allgemeineren; und zwar: Zwei Flächen (hkl) und (pqr) gegeben, worin $\frac{k}{l} = \frac{q}{r}$; solche zwei Flächen können immer so dargestellt werden, daß ihre Zeichen die Form (euv) und (xuv) bekommen, da man ja die drei Indices einer Fläche mit derselben Zahl multipliciren kann, ohne das Zeichen zu verändern.

Für die Zone erhält man

$$\begin{array}{cc} euv & euv \\ xuv & xuv \\ \hline \end{array}$$

$$u \,.\, v - v \,.\, u;\; vx - e \,.\, v;\; eu - ux$$

$$o \qquad v\,(x - e);\; u\,(e - x)$$

oder, wenn man durch $(x - e)$ die drei Zonenindices dividirt $[ov\bar{u}]$; eine Fläche (rst) liegt in dieser Zone, wenn $o \,.\, r + v \,.\, s - u \,.\, t = o$, also $\frac{s}{t} = \frac{u}{v}$.

Lassen sich also zwei Flächen einer Zone unter dem Zeichen (xuv) und (euv) darstellen (oder allgemein, haben zwei gleichstellige Indices in beiden Flächen dasselbe Verhältniß), so lassen sich alle Flächen dieser Zone in der Form $[puv]$ darstellen. Daß auch Regel 2 sich unter die letztere subsumiren läßt, ist klar, da ja das Verhältniß $\frac{o}{o}$ unbestimmt ist und daher jeder Zahl entsprechen kann.

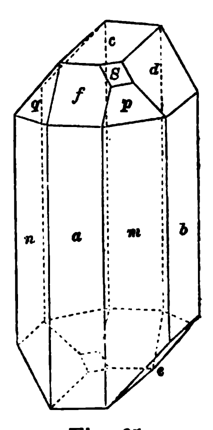


Fig. 65.

Als Beispiel einer Entwicklung durch Zonen sei der Fig. 64 dargestellte Krystall gewählt. Da wir annehmen, daß keine Messungen an demselben vorliegen, sondern nur die Angaben der Zonen, werden wir in der Projection Fig. 65 denselben als triklin voraussetzen; in diese Projection tragen wir die Flächen nach der Reihenfolge ein, in der sie bestimmt werden.

Zur Bestimmung mögen gegeben sein die Zonen:

bman; bdce; afc; apd; bpfq; cspm; dsfn; cqn; aqe.

Das Vorhandensein derselben wird hauptsächlich an dem Parallelismus der betreffenden Kanten wahrgenommen; wo eine körperliche Kante fehlt, wie bei dem Winkel *aq*, hilft man sich durch Drehung des Krystalls um die vorausgesetzte Zonenaxe; alle Flächen, die bei einer Drehung um dieselbe Axe einspiegeln, sind tautozonal. Um nun die Combination aufzulösen, ist es zuerst nothwendig, ein Axensystem anzunehmen; man wird dabei auf die wirkliche oder scheinbare Symmetrie des Krystalles Rücksicht nehmen in der Weise, daß, wo ein minder symmetrisches System in Ausbildung und Flächenneigung sich einem höher symmetrischen nähert, diese Analogie möglichst gewahrt bleibt. Man wählt also die drei Flächen *a b c* zu Axenebenen, deren Durchschnittslinien die krystallographischen Axen geben; und projicirt dieselben (Fig. 65) derart, daß die Zone *ab* in den Grundkreis fällt. Dabei kommt es auf Genauigkeit der Winkelverhältnisse natürlich nicht an, wenn es sich nur um Lösung der Combinationen handelt. Die Flächen trägt man in die Projection in der Reihenfolge ein, in der sie bestimmt werden, also zunächst *abc*. Die Flächen *abc* erhalten nun die den Pinakoïden zukommenden Zeichen 100 010 001. Zur Fixirung einer Grundgestalt sind noch die Axenverhältnisse zu bestimmen; dieß möge durch die Annahme von *p* als (111) geschehen; die Axenabschnitte der Fläche *p* liefern also die Größen *oA oB oC*,

auf welche die Parameter jeder anderen Fläche bezogen werden. Daß die Indices von p 111 sein müssen, erhellt aus den Gleichungen (pag. 316), worin die Indices einer Fläche hkl bestimmt werden zu

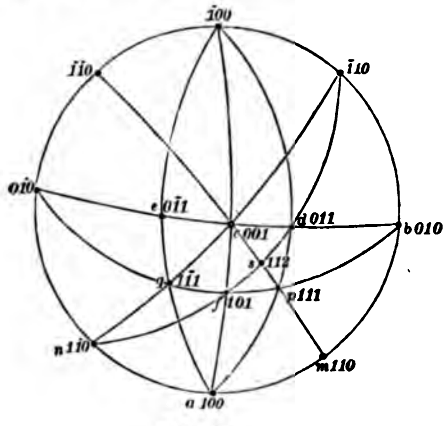


Fig. 65.

$$h = \frac{oA}{oH},\ k = \frac{oB}{oK},\ l = \frac{oC}{oL}.$$

Durch Substitution der Abschnitte oA, oB, oC in dieser Gleichung erhält man $h = k = l = 1$.

Nachdem so die Grundform und die Axen des Krystalls bestimmt sind, können die Zeichen der Flächen entwickelt werden.

Bestimmung von m. m liegt in den Zonen $bman$ und $c \ldots pm$. Damit eine Fläche in ersterer Zone liege, ist es nothwendige und hinreichende Bedingung, daß sie das Zeichen hko besitze, d. h. der Axe c parallel sei, wie sich auch aus Herstellung der Zonengleichung ergiebt. Für die zweite Zone hat man die Bedingung $\frac{k}{h} = 1$, da, wie man gesehen, die Gleichheit desselben Indexverhältnisses in zwei Flächen einer Zone die Gleichheit desselben für alle Flächen der Zone bedingt, also $\frac{h}{k} = \frac{1}{1} = \frac{0}{0}$. Dieses ergiebt sich auch aus der Zonengleichung, denn

$$\begin{array}{cc} 111 & 111 \\ 001 & 001 \\ \hline \end{array}$$
$$1.1 - 0.1;\ 1.0 - 1.1;\ 1.0 - 0.1$$

giebt $(1\bar{1}0)$ als Zonengleichung, oder $1 . x - 1 . y + 0 . z = 0$ oder $x = y$ als Bedingung für die Tautozonalität einer Fläche xyz mit 001 und 111. Das Zeichen hko von m verwandelt sich durch diese Bedingung in (110). Ebenso wird für d die Lage in den Zonen bdc und apd zu Grunde gelegt; erstere Zone giebt als Bedingung den ersten Index $= 0$, also okl, die zweite die Gleichheit des zweiten und dritten Index $\frac{k}{l} = \frac{1}{1} = \frac{0}{0} = 1$; also das Zeichen (011). Endlich wird auf dieselbe Weise die Fläche f durch die Zone afc als hol und durch die Zone bpf als 101 bestimmt wegen $\frac{h}{l} = \frac{1}{1} = \frac{0}{0} = 1$. Dabei ist natürlich festzuhalten, daß der Quotient $\frac{0}{0}$ jeden beliebigen rationalen Werth erhalten kann, der erst durch die zweite Fläche fixirt wird.

Für die Fläche n hat man die Zonen $bman$, wodurch das Zeichen hko wird und dfn, für letztere erhalten wir

$$\begin{array}{cc} 011 & 011 \\ 101 & 101 \\ \hline \end{array}$$
$$1.1 - 0.1;\ 1.1 - 0.1;\ 0.0 - 1.1$$

oder $(11\bar{1})$, also als Bedingung $h . 1 + k . 1 - 0 . 1 = 0$ oder $h = -k$; dieser Bedingung genügen $1\bar{1}0$ und $\bar{1}10$, wovon ersteres Zeichen für die vordere, letzteres für die entgegengesetzte rückwärtige Fläche gehören.

Zur Bestimmung von q hat man die Zonen cqn und $bpfq$, erstere giebt (wenn hkl das Zeichen von q) $\frac{h}{k} = \frac{1}{-1} = \frac{0}{0} = -1$, also $(h\bar{h}l)$, letztere $\frac{h}{l} = \frac{1}{1} = \frac{1}{1} = 1$ oder $(h\bar{h}h)$, was abgekürzt $1\bar{1}1$ giebt.

Fläche e liegt in den Zonen $bdce$, weßhalb $h = o$; und in aqe, wodurch $\frac{k}{l} = \frac{-1}{1} = \frac{0}{0} = -1$, also hat e das Zeichen $(0\bar{1}1)$.

Nun ist noch s in den Zonen $mpsc$ und $dsfn$ zu bestimmen; erstere Zone giebt $\frac{h}{k} = \frac{1}{1} = \frac{1}{1}$, also allgemeines Zeichen hhl, letztere hat als Zonenindices $(11\bar{1})$, also $h + h - l = 0$ oder $2h = l$, welcher Bedingung durch (112) genügt wird.

Somit sind die sämmtlichen Formen dieser Combination bestimmt.

Es können nun allerdings Fälle vorkommen, wo die vorhandenen Zonen nicht ausreichen, alle Flächen einer Combination zu bestimmen, doch sind dieselben selten und treten fast nur bei wenigen Substanzen auf. — Statt der obigen Wahl einer die sämmtlichen Axenverhältnisse bestimmenden Fläche (111) kann man natürlich auch zwei Domen in zwei Pinakoïdzonen anwenden, z. B. 110, wodurch $a : b$, und 101, wodurch $a : c$ bestimmt werden.

Bei den einfacheren und häufiger vorkommenden Flächen wird, wie man oben gesehen hat, selbst die sehr einfache Berechnung des Zeichens aus zwei Zonensymbolen durch kreuzweise Multiplication überflüssig, indem sich zum mindesten die Bedingung für die eine der Zonen unmittelbar in dem allgemeinen Zeichen der Fläche ausdrücken läßt, so daß durch Substitution in die Gleichung $hx + ky + lz = o$ die Indices hkl vollständig bestimmt werden.

II. Die Symmetrie der Krystallsysteme.

§. 1. *Ableitung der Systeme* aus dem Gesetze der Rationalität der Indices. Die Rationalität der Indices ist für die Möglichkeit einer Krystallfläche nicht nur, wie oben erwähnt, nothwendige, sondern auch hinreichende Bedingung. Es ist also jede Fläche eine mögliche, deren Indices rationale Zahlen sind. Ein Complex von Flächen nun, der dem Gesetz der Rationalität der Indices gehorchen soll, muß aber auch allen Folgerungen entsprechen, welche aus diesem Gesetz auf mathematischem Wege ableitbar sind. Die Durchführung dieser Deduction, welche hier nur angedeutet werden kann, führt auf die verschiedenen Elemente der Symmetrie, insbesondere den Begriff: *Symmetrieebene*. Eine solche hat die Eigenschaft, daß die physikalischen Verhältnisse auf beiden Seiten von ihr gleich sind. Die Identität der physikalischen Eigenschaften zweier Flächen oder Linien wird also bedingt durch die Gleichheit ihrer Lage gegen die Symmetrieebene, und zwar ist bei zwei Ebenen diese Bedingung erfüllt, wenn sie mit der Symmetrieebene *tautozonal* und zu beiden Seiten derselben gelegen, gleiche Winkel mit derselben bilden (Fig. 66 a), wo die Winkel $P : Q = \alpha^0$ und $P' : Q = \beta^0$ einander gleich sind. Zwei Linien oA und oB (Fig. 66 b) genügen der Bedingung, wenn sie, zu beiden Seiten der Symmetrieebene P gelegen, mit derselben gleiche Winkel einschließen und durch dieselben eine zur Symmetrieebene senkrechte Ebene R gelegt werden kann, $arc\ AC = arc\ CB$.

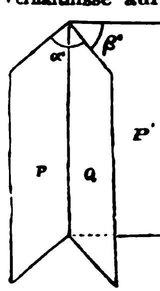


Fig. 66 a.

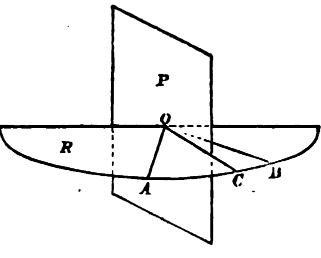


Fig. 66 b.

Die Ableitung der Krystallsysteme geschieht nun nach folgender Methode: Angenommen zwei mögliche Flächen eines Krystalls seien symmetrisch nach einer Ebene; es wird untersucht, ob nicht daraus auch die Symmetrie nach einer anderen Ebene folgt; angenommen, eine Zone sei symmetrisch nach einer oder mehreren Flächen (d. h. zu jeder Fläche dieser Zone ist auch eine mit ihr symmetrische möglich); es wird gefragt, ob daraus nicht auch die Symmetrie nach anderen Ebenen folgt, d. h. ob nicht zu jeder möglichen Fläche der gegebenen Zone auch eine andere

Fläche möglich ist, die nach den präsumtiven, aufzusuchenden Ebenen mit ihr symmetrisch ist. Das Kennzeichen der Möglichkeit einer Fläche ist dabei immer die Rationalität ihrer Indices. Auf diesem Wege fortschreitend erkennt man, daß nur jene Complexe von Ebenen krystallographisch möglich sind, welche einem der sieben, durch die Anzahl und Lage ihrer Symmetrieebenen charakterisirten Krystallsysteme angehören; dabei versteht man unter Symmetrieebene eines Krystalls eine Ebene, nach der alle möglichen Flächen des Krystalls symmetrisch sind, so daß es zu jeder möglichen Krystallfläche noch eine solche giebt, welche bezüglich der Symmetrieebene mit ihr symmetrisch ist.

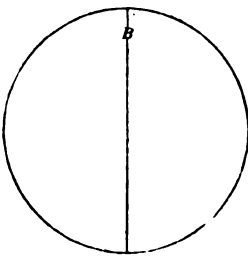


Fig. 67.

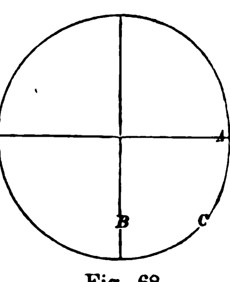


Fig. 68.

Es zeigt sich nun, daß nur folgende Complexe möglich sind: 1. *Keine* Symmetrieebene vorhanden, *Triklines System.* 2. *Eine* Symmetrieebene *B*, Fig. 67, *Monoklines System.* 3. *Drei* aufeinander senkrechte, von einander verschiedene Symmetrieebenen *A*, *B*, *C*, Fig. 68: *Rhombisches System.* 4. *Drei* tautozonale, unter 120° resp. 60° gegen einander geneigte, gleichwerthige Symmetrieebenen *A A' A''*, Fig. 69: *Rhomboëdrisches System.* 5. *Fünf* Symmetrieebenen; vier davon tautozonal, unter 90° und 45° gegeneinander geneigt, je zwei unter 90° abstehende gleichwerthig, *AA'* und *BB'*, Fig. 70; die fünfte *C*, zu allen vieren senkrecht, mit ihnen ungleichwerthig: *Tetragonales System.* 6. *Sieben* Symmetrieebenen; sechs davon tautozonal, unter 30° und 60° gegeneinander geneigt, je drei unter 60° abstehende gleichwerthig, *A A' A''* und *B B' B''*, Fig. 71; die siebente *C* zu allen sechs senkrecht, mit ihnen ungleichwerthig: *Hexagonales System.* 7. *Neun* Symmetrieebenen; drei davon, *A A' A''*, Fig. 72, zu einander senkrecht, gleichwerthig; die übrigen sechs untereinander gleichwerthigen *B B' B''* . . . *B^v* zu je zwei tautozonal und unter 45° in die Zone je zweier *A* eingeschaltet: *Tesserales System.*

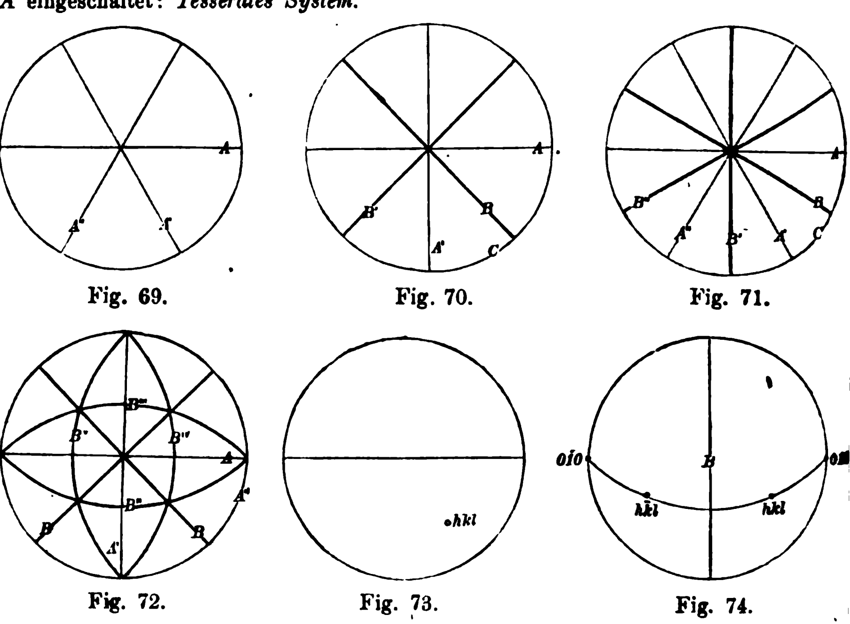


Fig. 69. Fig. 70. Fig. 71.

Fig. 72. Fig. 73. Fig. 74.

§. 2. *Eigenschaften der Systeme.* Aus der obigen Angabe der Symmetrieverhältnisse in den einzelnen Krystallsystemen seien zunächst die zu einer Form gehörigen einzelnen Flächen, sowie die zweckmäßigsten Annahmen bei Wahl der Krystallachsen abgeleitet. Zu Axen kann man drei beliebige Kanten oder Zonenaxen wählen, die durch drei mögliche, miteinander nicht tautozonale Flächen des Krystalls gebildet werden. Man wähle jedoch wegen des Vorhandenseins von Symmetrieebenen die Axen so, daß sie womöglich ebenfalls symmetrisch zu den Symmetrieebenen gelegen sind, wodurch dann, wie man sofort ersehen wird, alle Flächen einer Form durch verschiedene Anordnung derselben numerische Indices erhalten werden; unter Form begreift man nämlich den Complex aller jener Flächen, die miteinander nach den Symmetrieebenen des betreffenden Krystalls symmetrisch sind, die also sämmtlich die gleichen physikalischen Eigenschaften besitzen. Bezüglich der Axenwahl sei noch bemerkt, daß es aus theoretischen Gründen, die zuerst durch Frankenheim entwickelt wurden, nothwendig erscheint, die Axen so zu wählen, daß jeder spitze Axenwinkel größer als 60°, jeder stumpfe kleiner als 120° wird, was jederzeit möglich ist.

1. *Triklines System.* Keine Symmetrieebene. Die Wahl der Axen ist willkürlich, ebenso die der Fläche 111, wodurch die Axenlängen bestimmt werden. $a \gtrless b \gtrless c$; $\xi \gtrless \eta \gtrless \zeta$. 5 Elemente sind unbestimmt (zwei Axenverhältnisse, drei Axenwinkel). Weil keine Symmetrieebene vorhanden ist, bildet eine Fläche hkl, Fig. 73, mit ihrer parallelen zusammen eine Form. Bei der Wahl der Axen wird man, nur in den Fällen, wo Aehnlichkeit der Winkel und der Flächenausbildung mit höher symmetrischen Systemen, z. B. dem monoklinen oder rhombischen, vorhanden ist, diese Analogie berücksichtigen.

2. *Monoklines System.* Eine Symmetrieebene B, Fig. 74. Zunächst wählt man diese Ebene zu einer der Axenebenen und zwar zur XZ-Ebene, wodurch sie das Zeichen 010 erhält. Zu jeder Fläche hkl ist nun eine zweite möglich, die mit ihr symmetrisch gegen die Symmetrieebene 010 gelegen ist, daher, wie leicht ersichtlich, das Zeichen $h\bar{k}l$ erhält; diese zwei Flächen mit ihren beiden Gegenflächen bilden zusammen die allgemeine Form im monoklinen System. Durch je zwei solche Paare von Flächen ist eine Zonenaxe bestimmt, welche, wie ebenfalls leicht einzusehen, in der Symmetrieebene liegen muß, da ja 010 in der Zone $[(hkl)\ (h\bar{k}l)]$ liegt; nimmt man zwei solche Zonenaxen zu Axen X, Z, so ist sofort klar, daß die Axenwinkel werden $XY = \zeta = 90°$; $YZ = \xi = 90°$; $(XZ = \eta) \gtrless 90°$; eine vierte Fläche giebt die Axenabschnitte $a \gtrless b \gtrless c$ und man hat in diesem System drei unbekannte Elemente, zwei Axenverhältnisse und einen Axenwinkel.

3. *Rhombisches System.* Drei aufeinander senkrechte Symmetrieebenen ABC, Fig. 75, welche man zu Axenebenen mit den Zeichen 100, 010, 001 wählt. Dadurch werden die drei Axen aufeinander senkrecht und man hat nun noch durch eine vierte Ebene die Axenlängen zu bestimmen, so daß $a \gtrless b \gtrless c$; $\xi = \eta = \zeta = 90°$ werden; in diesem Systeme hat man daher zwei unbekannte Elemente, $\frac{a}{c}$, $\frac{b}{c}$; gleichwerthig werden die 4 Flächen hkl; $h\bar{k}l$; $\bar{h}\bar{k}l$; $\bar{h}kl$ und ihre Gegenflächen, so daß die allgemeine Form eine achtflächige rhombische Pyramide ist. — Ueber die Wahl der drei Pinakoïde bestehen vielfache Annahmen; Grailich und v. Lang nahmen $a > b > c$; Schrauf wählt bei optisch untersuchten Substanzen 001 senkrecht zur Bissectrix, 100 und 010 so, daß $a > b$; andere Autoren binden sich an kein Princip, sondern folgen der ersten Aufstellungsweise.

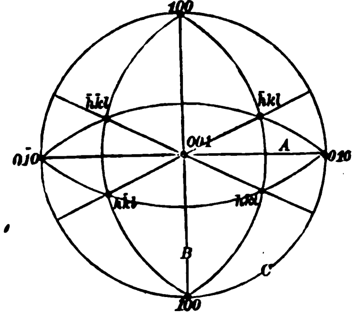


Fig. 75.

4. *Rhomboëdrisches System.* Drei tautozonale, gleichwerthige, unter 60° gegeneinander geneigte Symmetrieebenen A A' A'', Fig. 76. In diesem Falle ist es nicht zulässig, die Symmetrieebenen zur Axenebene zu wählen, weil sie tautozonal sind; um die Symmetrie der Bezeichnungsweise zu wahren, wählt man drei Flächen des Krystalls, die bezüglich der Symmetrieebenen symmetrisch liegen, also eine Form bilden, zu Axenebenen, und zwar sollen die Flächen 100, 010, 001 zu je einer Symmetrieebene senkrecht sein, weil nur eine derartige Form aus nur drei Flächen (mit ihren Gegenflächen) besteht, jede andere aus sechs, resp. zwei. Zur Bestimmung der Axenlängen wählt man die zur Zonenaxe der Symmetrieebenen senkrechte, in Folge dessen gegen die drei Axenebenen gleich geneigte Fläche als 111; dadurch wird $a = b = c$; $(\xi = \eta = \zeta) \gtrless 90°$; eine einzige Größe, nämlich die der Axenwinkel, unbestimmt. Die drei Symmetrieebenen erhalten die Zeichen: $10\bar{1} = A$; $0\bar{1}1 = A'$; $\bar{1}10 = A''$; das Zeichen einer jeden, mit den Symmetrieebenen tautozonalen Fläche (Prisma nach gewöhnlicher Bezeichnung, abweichend vom Gebrauche in den anderen Krystallsystemen) unterliegt der Bedingung $h + k + l = o$, da das Zeichen der Symmetriezone (111) ist. Die übrigen Formen sind Skalenoëder, allgemeinste Form dieses Systems mit 6 Flächen hkl (s. Fig.) und ihren 6 Gegenflächen; Rhomboëder, deren Flächen je einer Symmetrieebene senkrecht sind; Basis 111. Es ist ersichtlich, daß der Axenwinkel ξ dem ebenen Flächenwinkel an der Spitze des Grundrhomboëders (100) gleich ist.

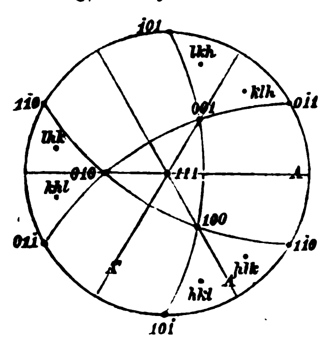


Fig. 76.

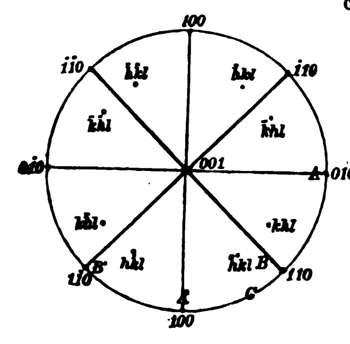


Fig. 77.

5. *Tetragonales System.* Vier tautozonale Symmetrieebenen, unter 45° gegeneinander geneigt, je zwei abwechselnde AA' und BB', Fig. 77, gleichwerthig. Eine fünfte zu ihnen senkrecht, ungleichwerthig C. Zu Axenebenen wählt man zwei aufeinander senkrechte, gleichwerthige Symmetrieebenen, z. B. AA', und die zu ihnen senkrechte einzelne Symmetrieebene C, letztere als Ebene der XY, 001. Zur Bestimmung der Axenlängen wähle man eine zu einer der intermediären Symmetrieebenen senkrechte Fläche 111. Dadurch werden die Elemente $\xi = \eta = \zeta = 90°$; $(a = b) \gtrless c$, daher nur eine Unbekannte, $\frac{a}{c}$. Die intermediären Symmetrieebenen erhalten die Zeichen 110, $1\bar{1}0$. Die allgemeinste Form ist eine 16-flächige Pyramide; die zu hkl gleichwerthigen Flächen ergeben sich aus der Figur.

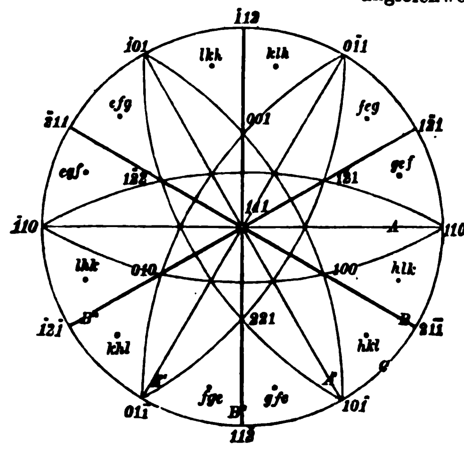


Fig. 78.

6. *Hexagonales System.* Sieben Symmetrieebenen, sechs davon tauto-

zonal, um 30° gegeneinander geneigt, je drei abwechselnde $A\ A'\ A''$ und $B\ B'\ B''$ gleichwerthig, die siebente, zu ihnen senkrecht ungleichwerthig, Fig. 78. Hier könnte man wohl drei Symmetrieebenen, z. B. C und zwei aus der Symmetriezone zu Axenebenen wählen, doch ginge hierdurch die Symmetrie der Bezeichnung verloren. Man wähle daher, wie im rhomboëdrischen Systeme, drei abwechselnde Flächen einer zu den sechs Symmetrieebenen senkrechten Form zu Axenebenen 100, 010, 001; die Axenlängen bestimme man, wie im rhomboëdrischen Systeme durch die zur Axe der Symmetriezone senkrechte Fläche als 111, wodurch man erhält wie früher $a = b = c$; $\xi = \eta = \zeta \gtrless 90^{0}$. Da in den speciellen Werthen der Elemente zwischen diesem und dem rhomboëdrischen Systeme kein Unterschied besteht, so werden dieselben häufig in eines zusammengezogen, wogegen jedoch physikalische Gründe sprechen. In diesem Systeme ist es nicht mehr möglich, die sämmtlichen Flächen einer Form durch dieselben Indices darzustellen; mit Berücksichtigung der Symbole der Symmetrieebenen, nämlich $10\bar{1}$, 011, 110 für die primären; $\bar{1}12$, $1\bar{2}1$, $\bar{2}11$ für die secundären $B\ B'\ B''$ (deren Zeichen aus den Zonen folgen) erhält man für die zu hkl gehörige gegenüberliegende Fläche efg die Bestimmungsgleichungen $e = -h + 2k + 2l$, $f = 2h - k + 2l$, $g = 2h + 2k - l$. Die allgemeinste Form in diesem System ist eine 24-flächige Pyramide, von deren Flächen die Hälfte durch die Indices hkl, die andere Hälfte durch efg dargestellt werden, wie dieß aus der Figur ersichtlich. Formen dieses Systemes sind Pyramiden im allgemeinen Falle 24-flächig, Pyramiden, deren Flächen senkrecht zu den Hauptschnitten, 12-flächig, in zwei Stellungen, Prismen 12-flächig, Prismen 6-flächig in zwei Stellungen, und die Basis.

7. *Tesserales System.* Neun Symmetrieebenen; drei davon zu einander senkrecht, gleichwerthig $A\ A'\ A''$, Fig. 79, die übrigen zu zweit tautozonal mit je zwei A, unter 45° gegen dieselben eingeschaltet $B \ldots B^{v}$. Man wähle die drei zu einander senkrechten zu Axenebenen und bestimme die Axenlängen durch die in den Intermediärzonen liegende Fläche 111; dadurch erhält man $a = b = c$; $\xi = \eta = \zeta = 90^{0}$. Die fünf Elemente sind bestimmt. Die allgemeinste Form hkl besteht aus 48 Flächen, deren Vertheilung aus der Figur ersichtlich.

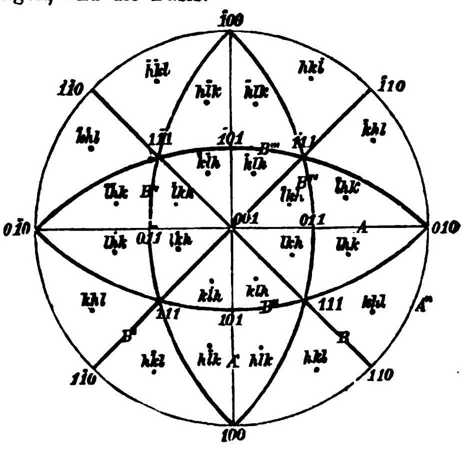


Fig. 79.

In den vorstehenden Entwickelungen ist meist nur die allgemeinste Form hkl berücksichtigt worden; es ist jedoch sehr leicht, durch Specialisirung des Zeichens, z. B. Gleichsetzung zweier Indices etc., oder durch Bedingungen, welche sich aus der Projection entnehmen lassen, alle Gestalten eines Systems nach Flächenanzahl und Zeichen darzustellen. Es wird beispielsweise das Zeichen der sechsseitigen, 12-flächigen Pyramide des Hexagonalsystems gesucht; ihr Zeichen ergiebt sich aus den Zonenverhältnissen; umgekehrt zeigt ein Blick auf die Symmetrieebenen dieses Systems, daß eine auf der Zone [(111)$(2\bar{1}\bar{1})$] gelegene Fläche auf der oberen Seite fünf gleichwerthige besitzt. Ebenso ergiebt sich das Zeichen des dem Grundrhomboëder gleichwerthigen Gegenrhomboëders als (122) nach der Formel S. 327.

Die Meroëdrien sind von der obigen Darstellung ausgeschlossen worden, ebenso wie die eingehende Untersuchung der Symmetrie von Linien und Ebenen.

III. Die optischen Verhältnisse der Krystalle.

§. 1. *Doppelbrechung und Absorption.*

Es ist bekannt, daß in Medien von allseitig gleicher Dichte, also in unkrystallinischen Medien, ein Lichtstrahl sich in jeder Richtung mit Erhaltung seines Schwingungszustandes fortbewegt; daß ferner seine Fortpflanzungsgeschwindigkeit nur abhängig ist von der Farbe des Lichtstrahls und von einer für das ganze Medium constanten Größe, nicht aber von der Richtung, nach welcher er sich bewegt. Tritt daher ein Lichtstrahl von beliebigem Schwingungszustand in ein solches *isotropes* Medium ein, so kann sich wohl, entsprechend dem Einfallswinkel, seine Fortpflanzungsrichtung und, entsprechend seiner Farbe und der Molekularconstante, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ändern; der Schwingungszustand jedoch bleibt erhalten. Der Schwingungszustand des Lichtstrahls heißt vollständig, theilweise polarisirt oder unpolarisirt, je nachdem das ganze Licht, ein Theil desselben in einer constanten Bahn schwingt, oder diese Bahn in einem unendlich kurzen Zeitraume alle möglichen transversalen Lagen annimmt; im ersteren Falle, wo das ganze Licht eine constante Schwingungsbahn besitzt, sagt man wiederum, das Licht sei geradlinig, circular oder elliptisch polarisirt, je nachdem seine Oscillationsbahn eine zur Fortpflanzungsrichtung senkrechte gerade Linie, Kreislinie oder Ellipse ist. Es ist also die Lichtbewegung in einem isotropen Medium abhängig von der des einfallenden Lichtes, dem Einfallswinkel und einer Molekularconstante.

In einem krystallisirten Medium, worin die Dichte mit der Richtung variabel gedacht werden kann, können sich (im allgemeinen Falle) in jeder bestimmten Richtung nur zwei Lichtstrahlen von bestimmter Fortpflanzungsgeschwindigkeit (für jede Farbe) und bestimmter Schwingungsrichtung fortpflanzen; umgekehrt wird ein in ein krystallinisches Medium eintretender Lichtstrahl nicht nur von seiner Richtung abgelenkt, sondern in zwei abgelenkte Strahlen getheilt, von denen jeder nach der Richtung im Krystall veränderliche Fortpflanzungsgeschwindigkeit und Schwingungsrichtung besitzt. Ebenso, wie nun beim Durchgange durch ein isotropes Medium die Intensität des Lichtes geschwächt wird, und zwar verschieden stark für die verschiedenen Farben, ebenso ist dies auch bei krystallinischen Medien der Fall, nur hängt hier die für verschiedene Farben ungleiche Absorption auch noch von der Richtung im Krystalle ab; es gilt hier dasselbe wie von der Schwingungsweise und der Fortpflanzungsgeschwindigkeit. Derselben Richtung im Krystalle entsprechen also zwei bestimmte Strahlen mit bestimmter Fortpflanzungsgeschwindigkeit, Schwingungsrichtung und Absorption, und ein in einen Krystall eintretender Lichtstrahl zerfällt in zwei von bestimmter verschiedener Fortpflanzungsrichtung und Geschwindigkeit, Schwingungsrichtung und Absorption.

§. 2. *Polarisationsellipsoïd.*

Das Gesetz, nach welchem sich die ganze Lichtbewegung in Krystallen bestimmt, läßt sich, soweit es für die vorliegenden Zwecke be-

nöthigt wird, in Folgendem aussprechen: In jedem Krystalle läßt sich ein dreiaxiges Ellipsoïd construiren von der Art, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit und die Schwingungsrichtung der zwei Lichtstrahlen, welche sich in einer gegebenen Richtung im Krystalle bewegen können, durch die große und kleine Axe jener Ellipse gegeben sind, welche entsteht, wenn man im Mittelpunkte des Ellipsoïdes eine Ebene senkrecht zu der gegebenen Fortpflanzungsrichtung der beiden Lichtstrahlen errichtet und dieselbe bis zum Durchschnitt mit dem Ellipsoïd vergrößert. Sind also oA, oB, oC (Fig. 80) die zu einander senkrechten Hauptaxen des Ellipsoïdes, So die durch den Mittelpunkt gelegte Richtung, in der sich die beiden Lichtstrahlen bewegen sollen, so lege man durch O eine zu oS senkrechte Ebene, welche das Ellipsoïd in den Punkten $M\,N\,o\,M'$ .... schneidet, welche Punkte einer Ellipse angehören, deren große und kleine Halbaxe oX und oY sind; von den beiden Strahlen, die sich nach So fortpflanzen, hat nun der eine die Schwingungsrichtung oX und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit $\frac{1}{0}$, der andere ebenso oY und $\frac{1}{0}$.

Fig. 80.

Die Lage und Länge der Hauptaxen dieses Ellipsoïdes ist im Allgemeinen für jede Farbe eine andere. Auch die Absorption des Lichtes in einer beliebigen Richtung läßt sich aus der der Hauptaxen bestimmen. Mit den Absorptionscoëfficienten der Hauptaxen construire man wiederum ein Ellipsoïd, dessen Axen mit denen des Polarisationsellipsoïdes übereinstimmen. Die Absorptionscoëfficienten für die zwei einer Richtung entsprechenden Lichtstrahlen werden abermals durch die Durchschnittsellipse, diesmal mit dem Absorptionsellipsoïd bestimmt; die große und kleine Axe dieser Ellipse coïncidiren zwar nicht genau, doch näherungsweise mit denen der Schwingungsrichtungen.

Im allgemeinen Falle, der zunächst besprochen werden soll, sind die drei Axen des Ellipsoïdes von ungleicher Länge; sie werden *Polarisationsaxen* oder *Elasticitätsaxen* genannt; unter letzteren versteht man auch speciell ihre reciproke Länge, und zwar $a = \frac{1}{oA}$; $b = \frac{1}{oB}$; $c = \frac{1}{oC}$, wobei $a > b > c$ gewählt wird; es sind daher die Längen oA, oB, oC selbst den Hauptbrechungsquotienten proportional. Eine Axenebene, zwei Elasticitätsaxen enthaltend, heißt *Hauptschnitt* und ist zur dritten Axe senkrecht. Eine zu einer Axe, z. B. oC (Fig. 81) parallele Ebene schneidet das Ellipsoïd in einer Ellipse CPC', deren eine Axe mit der genannten Elasticitätsaxe oC coïncidirt, deren andere Axe oP dazu senk-

recht im Hauptschnitt *ABo* liegt. Eine zu allen drei Elasticitätsaxen geneigte Ebene (Fig. 80) *MNo* schneidet das Ellipsoïd in einer Ellipse, deren Axen keiner Elasticitätsaxe parallel sind.

Im allgemeinen Falle $a > b > c$ existirt im Hauptschnitt *AoC* (Fig. 81) jederzeit ein Radius *Ob*, dessen Länge der mittleren Elasticitätsaxe *OB* gleich ist; legt man eine Ebene *Bob* durch letztere und diesen Radius, so ist deren Durchschnitt mit dem Ellipsoïd ein Kreis; die Normale *oa* zu dieser Kreisfläche liegt im Hauptschnitte der größten und kleinsten Elasticitätsaxen *OAC* und wird *optische Axe* genannt.

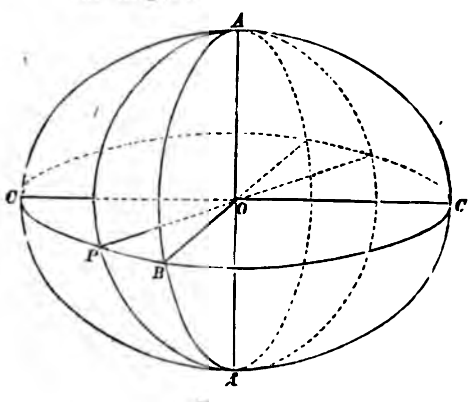


Fig. 81.

Das dreiaxige Ellipsoïd besitzt zwei optische Axen, die in der Ebene der größten und kleinsten Elasticitätsaxen symmetrisch zu diesen beiden gelegen sind, *oa* und *oa'* (Fig. 82). Die optischen Axen bilden mit einander zwei supplementäre Winkel, einen spitzen 2 *Va* und einen stumpfen 2 *Vo*, wobei 2 *Va*=180 — 2 *Vo*, welche durch die Axen *a* und *c* halbirt werden, und zwar wird jene Axe, welche den spitzen Axenwinkel halbirt, ***erste Mittellinie (Bissectrix)***, die den stumpfen Winkel halbirende ***zweite Mittellinie*** genannt, wobei wieder zwei Fälle möglich sind.

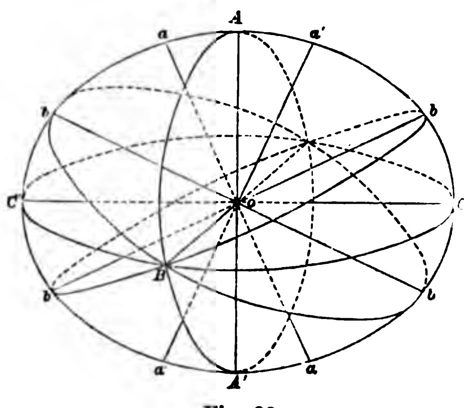


Fig. 82.

1. Mittellinie $\underset{-}{a}$ 2. Mittellinie *c*; negativer Krystall,
    „ $\underset{+}{c}$ „ *a* positiver „ .

Der erstere Fall ist in Fig. 82 angenommen; Fig. 83 giebt eine Skizze des letzteren.

Da das Wesen der Doppelbrechung in einer Verschiedenheit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit und der Schwingungsrichtung der zwei in derselben Richtung fortpflanzbaren Lichtstrahlen besteht, so ist ohne Weiteres klar, daß längs der optischen Axen die Doppelbrechung verschwinden muß; die Normalebene auf einen Lichtstrahl nämlich, der in der Richtung einer optischen Axe sich fortpflanzt, schneidet das Ellipsoïd in einem Kreise; die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der Lichtstrahlen, durch zwei Radien des Kreises gegeben, werden einander gleich; die Schwing-

ungsrichtungen werden unbestimmt, d. h. bleiben ungeändert, wie sie vor Eintritt in das krystallinische Medium waren.

Besitzt ein Krystall eine Symmetrieebene, so muß dieselbe für jede Farbe mit einem Hauptschnitt des Ellipsoïdes zusammenfallen, da ein dreiaxiges Ellipsoïd nur nach seinen Hauptschnitten symmetrisch ist; diese Coïncidenz muß jedoch nicht für alle Farben denselben Hauptschnitt treffen; so kann beispielsweise für rothes Licht der Hauptschnitt *bc*, für blaues *ac* in die Symmetrieebene fallen. Werden zwei Elasticitätsaxen desselben Ellipsoïdes einander gleich, so wird ihr Hauptschnitt ein Kreis und die beiden optischen Axen reduciren sich auf eine, nämlich die zu jenem Hauptschnitte senkrechte dritte Elasticitätsaxe, das Ellipsoïd wird ein Rotations-Ellipsoïd. Die Durchschnitte eines solchen Ellipsoïdes mit einer Ebene sind entweder: Senkrecht zur optischen Axe — Kreisschnitt, Doppelbrechung keine, Schwingungsrichtung unbestimmt. Parallel zur optischen Axe — eine Ellipse, deren eine Axe die optische ist, deren andere den constanten Werth der dem Kreise entsprechenden Elasticitätsaxe besitzt. Geneigt zur optischen Axe — Ellipse, deren Axen gegen die optische geneigt sind. Einaxige Ellipsoïde giebt es zweierlei Art, verlängerte oder abgeplattete, je nachdem

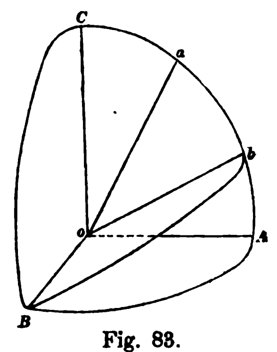


Fig. 83.

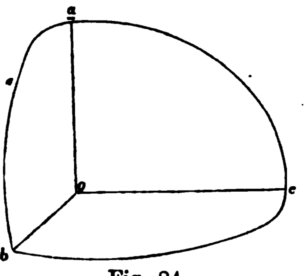


Fig. 84.

$b = c;\ \underset{-}{a}$ optische Axe; negative Krystalle, Fig. 84,
$a = b;\ \underset{+}{c}$ „ „ positive „ Fig. 85.

Werden alle drei Elasticitätsaxen des Ellipsoïdes einander gleich, so reducirt sich dasselbe auf eine Kugel; jeder Durchschnitt mit einer Ebene wird ein Kreis, alle Axen derartiger Kreise werden einander gleich; ein derartiger Krystall besitzt also nur einfache Brechung und keine bestimmte Schwingungsrichtungen, d. h. es bleibt die Schwingungsrichtung des in den Krystall eintretenden Lichtstrahles unverändert.

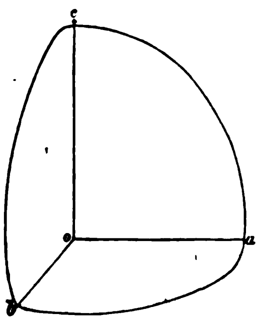


Fig. 85.

Wie oben schon erwähnt, lassen sich auch die Absorptionsverhältnisse im ganzen Krystall bestimmen, wenn sie für die drei Elasticitätsaxen gegeben sind; wenn man aus den drei Hauptabsorptionsconstanten (einer bestimmten Farbe) als Axen ein Ellipsoïd construirt, so findet man genau wie am Polarisationsellipsoïd die Absorptionswerthe für eine bestimmte Richtung im Krystall durch Legung

einer Normalebene und Bestimmung der Axen der dadurch entstehenden Durchschnittsellipse.

§. 3. *Optisches Verhalten planparalleler Platten.*

Es soll zunächst das Verhalten planparalleler Krystallplatten in geradlinig polarisirtem, parallelen Lichte bei senkrechter Incidenz betrachtet werden. Durch irgend eine Vorrichtung (Nicol'sches Prisma, Herapathit, Turmalinplatte) sei das einfallende, parallele Licht geradlinig polarisirt; dasselbe falle senkrecht auf eine planparallele Krystallplatte. In Folge der senkrechten Incidenz tritt dieser Lichtstrahl (als solchen kann man paralleles Licht immer behandeln) ungebrochen in den Krystall ein; nach dieser bestimmten Richtung können sich aber im Krystall nur zwei Strahlen fortpflanzen, deren Schwingungsrichtungen nach §. 2 dieses Abschnittes bestimmt werden, indem man die Plattenebene, die ja zum Wege des Lichtstrahles senkrecht ist, mit dem Polarisationsellipsoïd zum Durchschnitt bringt. Nach diesen zwei auf einander senkrechten Geraden muß nun der eintretende Lichtstrahl in zwei Componenten zerlegt werden, welche nun denselben Weg durch den Krystall hindurch verfolgen, nach dem Austritt aus demselben aber auf eine zweite polarisirende Vorrichtung fallen, welche wie der Polariseur nur nach einer bestimmten Geraden schwingendes Licht durchläßt, den Analyseur. Hier werden die beiden Lichtstrahlen derart zerlegt, daß von jedem nur die in die Schwingungsebene des Analyseurs fallende Componente aus letzterem heraustritt; diese beiden Componenten endlich sind nun beide geradlinig polarisirt, haben gleiche Schwingungsrichtung und dieselbe Bahn, und setzen sich daher zu einem einzigen, geradlinig polarisirenden Lichtstrahl mit derselben Schwingungsrichtung wie Componenten und Analyseur zusammen.

Man nehme nun an, daß Polariseur und Analyseur so gestellt sind, daß ihre Schwingungsrichtungen auf einander senkrecht stehen, welche Stellung ein für allemal vorausgesetzt werden möge. Dreht man nun die Krystallplatte in ihrer eigenen Ebene, bis ihre Schwingungsrichtungen die eine $o\xi$ (Fig. 86) mit der des Polariseur oP, die andere $o\eta$ mit der des Analyseur oA zusammenfallen, so ergiebt sich Folgendes:

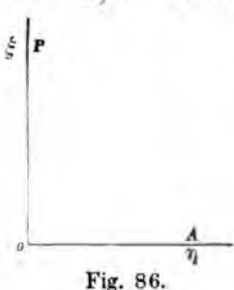


Fig. 86.

Aus dem Polariseur tritt geradlinig polarisirtes, nach oP schwingendes Licht; beim Eintritt in den Krystall wird dasselbe in seine Componenten nach $o\xi$ und $o\eta$, den Schwingungsrichtungen des letzteren, zerlegt; dabei entfällt ersichtlicherweise in die Richtung $o\eta$ gar keine Componente, sondern der Strahl geht, nach $o\xi$ schwingend, durch die Platte und tritt aus derselben mit der Schwingungsrichtung $o\xi$ aus; fällt auf den Analyseur; wird hier zerlegt in zwei Componenten, von denen jedoch nur die parallel oA durchgelassen wird; parallel oA giebt jedoch $o\xi$ gar keine Componente, d. h. aus dem Analyseur tritt in diesem Falle gar kein Licht aus. Man sieht also, daß eine beliebige planparallele Kry-

stallplatte zwischen gekreuzten Polariseuren dunkel erscheint, sobald ihre Schwingungsrichtungen mit denen des Analyseur und Polariseur coïncidiren. Um die Absorption zu beobachten, hat man *in der Dunkelstellung* der Platte entweder Analyseur oder Polariseur zu entfernen; in diesem Falle erscheint nur die der *einen* Schwingungsrichtung der Platte entsprechende Farbe; der Vorgang hierbei erklärt sich ganz analog dem vorhergehenden. Es ist ohne Weiteres klar, daß eine zu einer optischen Axe senkrechte Platte in allen Stellungen gegen die gekreuzten Polariseure dunkel erscheint.

Bezüglich des Verhaltens planparalleler Platten in einem monochromatischen Lichtkegel bei gekreuzten Polariseuren sei nur bemerkt, daß optische Axen durch ein System von nahezu concentrischen Ringen angezeigt sind, durch deren Mittelpunkt ein dunkler, geradliniger oder hyperbolischer Balken oder ein dunkles Kreuz erscheint. Die Erscheinungen im weißen Lichte werden bei den einzelnen Systemen besprochen werden.

§. 4. *Optisches Verhalten in den einzelnen Krystallsystemen.*

Wie oben schon erwähnt wurde, ist die Lage der optischen Hauptschnitte und die Größe der Elasticitätsaxen für die verschiedenen Farben eine verschiedene. Eine Coïncidenz findet nur in dem Falle der Existenz einer oder mehrerer Symmetrieebenen statt, da eine solche jederzeit ein optischer Hauptschnitt sein muß.

1. *Triklines System. Keine Symmetrieebene.*

Ueber die Lage des Polarisations-Ellipsoïdes für die verschiedenen Farben läßt sich gar nichts a priori bestimmen; die Elasticitätsaxen sind gegen die Krystallaxen geneigt; alle optischen Hauptschnitte sind dispergirt, d. h. haben für jede Farbe eine andere Lage. Im Allgemeinen ist die Dispersion der Hauptschnitte sowohl hier wie im folgenden Krystallsystem gering und übersteigt selten 1—2°. Die Farbenerscheinungen planparalleler Platten, welche die optischen Axen erkennen lassen, sind im monochromatischen Lichte folgende: eine Platte senkrecht zur Bissectrix zeigt bei gekreuzten Polariseuren ein schwarzes Kreuz (Fig. 87), auf dessen einem Arme die elliptischen Ringe der optischen Axen erscheinen, von Lemniscaten umgeben, wenn die Hauptschnitte der Platte mit denen der Polariseure zusammenfallen; hingegen Hyperbeln durch die Axenringe (Fig. 88), wenn die Hauptschnitte der Platte um 45° gegen die der Polariseure geneigt sind.

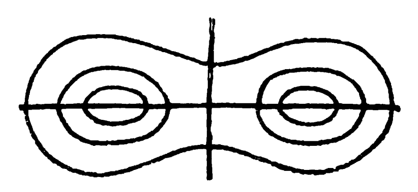


Fig. 87.

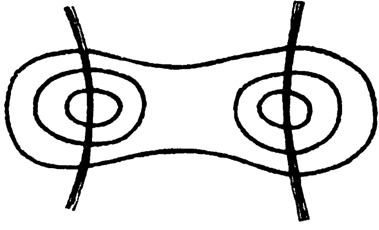


Fig. 88.

Im weißen Lichte lagern sich die Ringe der einzelnen Farben übereinander; wegen der Dispersion der Hauptschnitte werden sowohl die

zwei Axenbilder als auch die Farbenvertheilung in jedem derselben unsymmetrisch gegen die nunmehr durch etwas verwaschene schwarze Balken markirten Hauptschnitte. Das Detail dieser Axenbilder läßt sich am einfachsten dahin angeben, daß eine Vereinigung der im folgenden Krystallsysteme auftretenden Dispersionsfälle in wechselnder Stärke zu beobachten ist.

2. *Monoklines System.* Eine Symmetrieebene.

Ein optischer Hauptschnitt einer jeden Farbe muß mit der Symmetrieebene coïncidiren, somit eine Elasticitätsaxe einer jeden Farbe mit der zur Symmetrieebene senkrechten Krystallaxe oY zusammenfallen. Die beiden übrigen Hauptschnitte, sowie die zwei in der Symmetrieebene liegenden Elasticitätsaxen sind dispergirt für die verschiedenen Farben. Hier sind nun drei Fälle möglich: a. Der die optischen Axen enthaltende Hauptschnitt *ac* einer Farbe coïncidirt mit der Symmetrieebene; *geneigte Dispersion* (*Dispersion inclinée Descloizeaux*). Der gewöhnliche Fall ist der, daß die analogen Hauptschnitte für alle Farben nahezu dieselbe Lage haben; in diesem Falle liegen die optischen Axen für alle Farben in der Symmetrieebene; das Bild einer zu einer Bissectrix senkrechten Platte (convergentes Licht) bei Uebereinstimmung der Schwingungsrichtungen von Platte und Polariseuren ist symmetrisch bezüglich des die beiden Axenbilder verbindenden schwarzen Balkens (Fig. 89).

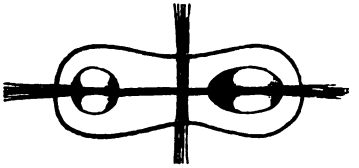


Fig. 89.

b. Der Axenhauptschnitt *ac* ist zur Symmetrieebene senkrecht; die Bissectrix liegt in der Symmetrieebene; *horizontale Dispersion* (*Dispersion horizontale Descloizeaux*). In diesem Falle coïncidirt bei positiven Krystallen $\underset{+}{cb}$, bei negativen $\underset{-}{ab}$ mit der Symmetrieebene. Wenn hier wieder der gewöhnliche Fall der näherungsweisen Coïncidenz der gleichnamigen Hauptschnitte für die verschiedenen Farben angenommen wird, so sieht man, daß hier die Ebenen der optischen Axen dispergirt sind. Das Axenbild erscheint symmetrisch nach dem zu der Linie der optischen Axen senkrechten Balken (Fig. 90).

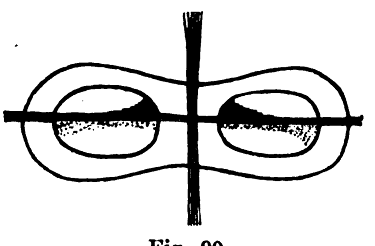
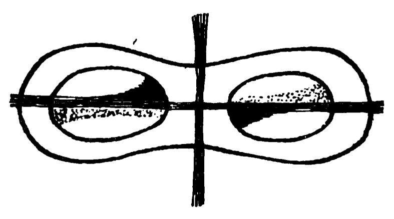


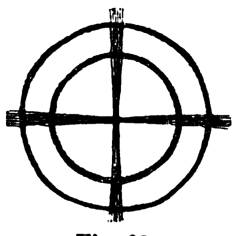
Fig. 90.

c. Der Axenabschnitt *ac* und die Bissectrix sind zur Symmetrieebene senkrecht; mit der Symmetrieebene coïncidirt daher der Hauptschnitt *ab* bei positiven, *cb* bei negativen Krystallen; *gekreuzte Dispersion* (*Dispersion croisée Descloizeaux*); die Axenebenen sind dispergirt. Unter denselben Voraussetzungen wie früher wird das Axenbild symmetrisch nach gar keiner Linie; die Axenebenen erscheinen um die Plattennormale (zweite Krystallaxe oY, Bissectrix) fächerförmig dispergirt (Fig. 91).

3. *Rhombisches System.* Drei zu einander senkrechte, ungleichwerthige Symmetrieebenen. Jede Symmetrieebene muß mit einem Hauptschnitt coïncidiren; hier ist die Lage der optischen Hauptschnitte vollkommen bestimmt und nur mehr die Größe und Lage der Elasticitätsaxen unbestimmt. Meistens fallen die gleichnamigen Hauptschnitte aller Farben zusammen, somit auch die Elasticitätsaxen a; b; c. Das Axenbild ist unter den früheren Voraussetzungen symmetrisch nach den beiden schwarzen Balken; es erscheint auch im weißen Lichte ähnlich Fig. 87, nur sind in diesem Falle die schwarzen Ellipsen durch farbige ersetzt. Die optischen Hauptschnitte sind nicht dispergirt, wohl aber die optischen Axen, d. h. es ist der Axenwinkel verschieden für die verschiedenen Farben, ebenso wie in den beiden vorhergehenden Systemen.


Fig. 91.

4. *Rhomboëdrisches System.* Drei tautozonale, gleichwerthige, unter 60° geneigte Symmetrieebenen. Jede derselben muß ein Hauptschnitt des Ellipsoïdes sein; dieß ist nur möglich, wenn alle dieser Zone angehörige Ellipsoïdschnitte einander gleich, d. h. das Ellipsoïd ein Rotationsellipsoïd wird; der zur Zone der Symmetrieebenen senkrechte Hauptschnitt wird ein Kreis; die Axe der Symmetriezone wird optische Axe für alle Farben. Hier sind, wie schon erwähnt, zwei Fälle möglich, je nachdem $b = c$ oder $a = b$, negativer oder positiver Krystall. Wenn man wiederum die Voraussetzung macht, daß für alle Farben die gleichnamigen Elasticitätsaxen coïncidiren, so erhält man als Bild einer zur optischen Axe senkrechten Platte zwischen gekreuzten Polariseuren ein schwarzes Kreuz mit concentrischen farbigen Ringen (Fig. 92).


Fig. 92.

5. *Tetragonales System.* 5 Symmetrieebenen, davon 4 tautozonal unter 45° gegeneinander geneigt, je zwei abwechselnde gleichwerthig, die fünfte zu den ersteren vier senkrecht. Ein optischer Hauptschnitt ist parallel der letzteren, als 001 angenommenen Symmetrieebene. Alle zu ihr senkrechte Ellipsoïdschnitte müssen einander gleich werden, weil in dieser Zone 4 Symmetrieebenen vorhanden sind, welche alle Hauptschnitte des Ellipsoïdes sein müssen. Das tetragonale System verhält sich daher optisch genau so wie das rhomboëdrische.

6. *Hexagonales System.* 7 Symmetrieebenen, 6 tautozonal, um 30° geneigt, je 3 abwechselnde gleichwerthig, 1 zu ihnen senkrecht. Letztere als ein Hauptschnitt genommen, ergiebt wie in den zwei früheren Systemen, alle dazu senkrechten Schnitte einander gleich, wegen der Symmetrie nach den 6 tautozonalen Symmetrieebenen, daher abermals dieselben optischen Verhältnisse. Basis 111 ist senkrecht zur optischen Axe.

7. *Tesserales System.* 9 Symmetrieebenen, 3 zu einander senkrecht, gleichwerthig, die übrigen 6 unter 45° zwischen je 2 der ersteren tau-

tozonal eingeschaltet. Nimmt man die ersteren 3 Symmetrieebenen den 3 Hauptschnitten parallel, so ergiebt sich aus der Existenz der übrigen Symmetrieebenen sofort, daß das Polarisationsellipsoïd eine Kugel sein muß, deren Radius für die verschiedenen Farben verschieden ist. Eine Kugel hat nur Kreisschnitte, daher in allen Richtungen einfache Brechung stattfindet.

In Obigem sind nur die Fälle berücksichtigt, wo die gleichnamigen Hauptschnitte aller Farben nahe coïncidiren; in der That sind die Ausnahmen von diesem Gesetze sehr selten und bieten keinerlei Schwierigkeiten; die Beobachtung mittelst monochromatischer Gläser oder Lichtquellen gestattet jederzeit eine rasche Orientirung. Ebenso sind von der obigen Besprechung die circularpolarisirenden einaxigen Krystalle ausgeschlossen, da sie, trotz des großen theoretischen Unterschiedes, praktisch genau wie die übrigen einaxigen Krystalle angesehen werden können, mit Ausnahme des Axenbildes, das innerhalb der Ringe das schwarze Kreuz durch eine gleichmäßige, von der Plattendicke abhängige Färbung ersetzt zeigt.

Es ist nun nicht mehr nothwendig, das specielle Verhalten von Platten verschiedener Krystalle bezüglich Orientirung der Schwingungsrichtungen zu besprechen. Die Orientirung des Ellipsoïdes gegen die Krystallaxen, resp. Symmetrieebenen, ist in Obigem gegeben; ist daher die krystallographische Orientirung einer Platte bekannt, so kann man sofort die Art des Schnittes am Ellipsoïd, somit die Schwingungsrichtungen bestimmen. Umgekehrt liefert die experimentell leicht zu bestimmende Lage der Schwingungsrichtungen einer Platte von bekannter krystallographischer Orientirung einen Anhaltspunkt zur Bestimmung des Systems.

Ueberblickt man noch einmal den Entwicklungsgang des vorliegenden Entwurfes, so gilt als Ausgangspunkt der Erfahrungssatz, daß bei Wahl einer bestimmten Bezeichnungsweise die Zeichen von Flächen und Zonen aus einfachen ganzen Zahlen bestehen, deren Verhältnisse unter einander also *rationale* Zahlen sind.

Aus der Rationalität dieser Zahlen folgt nun auf einem Wege, der nur kurz angedeutet werden konnte, daß nur solche Flächencomplexe möglich sind, welche einer von 7 verschiedenen Symmetriearten angehören, den 7 Krystallsystemen.

Aus den allgemeinen Gesetzen für die Bewegung des Lichtes in Krystallen ergab sich das Polarisationsellipsoïd zur Ableitung aller speciellen Regeln.

Die Symmetrieverhältnisse der einzelnen Krystallsysteme gestatteten, die Beschaffenheit des Polarisationsellipsoïdes und damit die optischen Eigenschaften eines jeden Systemes auf sehr einfache Weise zu ermitteln.—

Die gesetzmäßige Aenderung der Krystallform durch den mit einer Substitution des Wasserstoffs verbundenen Eintritt eines neuen Atoms oder einer Atomgruppe ist mit dem Namen *Morphotropie* belegt und mit der näheren Untersuchung derselben begonnen worden von P. Groth (*Deutsche Ges. Ber.* 1870, 449; *Pogg. Ann.* 141, 31; *J. B.* 1870, 1). Es haben

alle bisherigen Versuche, die für den unorganischen Theil der Chemie so wichtig gewordene Lehre des Isomorphismus auf die organischen Verbindungen anzuwenden, zu keinem befriedigenden Resultate geführt, weil die verschiedenen in den letzteren befindlichen Atomgruppen nicht in demselben Verhältniß zu einander stehen, wie z. B. verschiedene isomorphe Metalle in den Salzen von gleicher Constitution. Deßhalb hat Groth bei Seinen Untersuchungen über Beziehungen zwischen Krytallform und chemischer Constitution einiger organischen Verbindungen die Frage in folgender Weise gestellt: Welche Aenderung erfährt die gegebene Krystallform einer chemischen Verbindung, von welcher sich zahlreiche Derivate ableiten, durch den Eintritt eines bestimmten, Wasserstoff substituirenden Atoms oder einer Atomgruppe?

Durch die Untersuchung einer Reihe von Derivaten des Benzols hat sich das Resultat ergeben, daß es gewisse Atome und Atomgruppen giebt, welche, für H in das Benzol und dessen Abkömmlinge eintretend, die Krystallform derselben nur in mäßiger Weise abändern, so daß man im Stande ist, die Form des neuen Körpers noch mit der des ursprünglichen zu vergleichen. Die Aenderung ist zum Theil derart, daß z. B. bei rhombischen Substanzen das Verhältniß zweier Axen, also die Größe der Winkel in der betreffenden Zone, dieselbe bleibt (mit den kleinen Unterschieden, wie sie isomorphe Körper zeigen), während nur die dritte Axe durch den Eintritt eines neuen Stoffes in das Molekül eine erhebliche Aenderung ihres Werthes erfährt. Zu den in dieser Weise wirkenden Atomgruppen gehören besonders das Hydroxyl HO und die Nitrogruppe NO^2.

Das *Benzol* C^6H^6 krystallisirt in rhombischen Pyramiden von dem Axenverhältniß a : b : c = 0·891 : 1 : 0·799. 1) Das erste Hydroxylderivat desselben, das *Phenol*, ist ebenfalls rhombisch. 2) Das *Resorcin*, d. i. Benzol, in welchem 2 Atome H durch HO vertreten sind, ist ebenfalls rhombisch und von dem Axenverhältniß a : b : c = 0·910 : 1 : 0·540. Das zweite von den 3 isomeren Drioxylderivaten des Benzols, welche sich nur durch die relative Stellung der Gruppen HO unterscheiden, das *Brenzcatechin* ist ebenfalls rhombisch mit noch unbekanntem Axenverhältniß. Das *Hydrochinon* wird von Gerhardt als rhombisch angegeben; Groth erhielt es rhomboëdrisch, ist aber der Meinung, daß hier jedenfalls Dimorphie vorliege. 3) Für das eine Drioxylderivat, die *Pyrogallussäure*, liegen keine sicheren Angaben vor, wenn man auch vermuthen darf, daß sie in ihren Winkeln Aehnlichkeit mit denen des Resorcins zeigt. Der Eintritt von Hydroxyl scheint also die Krystalle dieser Substanzen nur in einer Richtung zu ändern mit Beibehaltung ihrer Form in den übrigen Richtungen und ihres Krystallsystems.

Weit vollständiger als die Wirkung des Hydroxyls läßt sich diejenige der Nitrogruppe NO^2 studiren. 1) Das gewöhnliche *Mononitrophenol* ist rhombisch, wie das Phenol selbst, von dem Axenverhältniß a : b : c = 0·873 : 1 : (0·60?). 2) Das *Dinitrophenol* hat das Axenverhältniß a : b : c = 0·933 : 1 : 0·753. 3) Das *Trinitrophenol* a : b : c = 0·937 : 1 : 0·974. Es ändert also der Eintritt einer neuen NO^2-Gruppe,

bei gleichbleibendem Krystallsystem und fast unverändertem Verhältniß a : b, nur die dritte Axe, und zwar stets in demselben Sinne. Eine fernere Vergleichung der Krystallformen von α-Chloranilin und Nitrochloranilin, von α-Nitrochlorbenzol und Dinitrochlorbenzol, von Dichlorbenzol und Nitrodichlorbenzol zeigt übereinstimmend, daß der Eintritt von NO^2 die Krystallform nur in einer Richtung wesentlich ändert.

Eine weit energischere Wirkung übt die Substitution durch Chlor, Brom u. s. w. aus, welche regelmäßig zugleich eine Aenderung des Systems in ein weniger reguläres nach sich zieht. Trotzdem bleiben auch dann noch die Winkel einer Zone den entsprechenden an der unveränderten Substanz nahe gleich. 1) Das *Benzol* selbst leitet sich von einem rhombischen Prisma von 96·5° ab. 2) Das *Dichlorbenzol* ist monoklinisch geworden, sein Prisma ist = 98°40′. 3) Das *Tetrachlorbenzol* ist ebenfalls monoklinisch und hat ein Prisma von 96°17′. — Das Tri- und Pentachlorphenol haben ein gleiches Prisma von 110°. — Das *Dinitrophenol* ist rhombisch, eine prismatische Zone desselben hat die Winkel 106°0′ und 74°0′. Tritt ein Atom *Brom* für H ein, so wird es monoklinisch, aber mit einem Prisma von 106°30′ und 73°30′. In allen sicher bestimmten Fällen wird also durch den Eintritt eines Cl (Br)-Atoms das Krystallsystem weniger regelmäßig. Dagegen scheint der Eintritt eines dritten Cl-Atoms wieder eine mehr symmetrische Structur des Moleküls herzustellen; dafür spricht wenigstens das wahrscheinlich rhombische Trichlorbenzol, ebenso das rhombische Trichlorphenol und Perchlorbenzol.

Auf eine in ähnlicher Weise starke, aber auch vorwiegend einseitige Aenderung der Krystallform durch Eintritt von CH^3 weist folgendes Verhältniß hin: Monochlor*anilin*, rhombisches Prisma von 93°52′; Monochlor*toluidin*, monoklines Prisma von 94°52′.

Der Eintritt von HO bedingt auch beim Naphtalin, wie beim Benzol, keine Systemänderung, sondern nur eine vorwiegende Variation der einen Axe. *Naphtalin*, monoklinisch, a : b : c = 1·395 : 1 : 1·428; γ = 56°31′. *α-Naphtol*, monoklinisch, a : b : c = 1·475 : 1 : 1·802; γ = 62°40′. *β-Naphtol*, monoklinisch, a : b : c = 1·369 : 1 : ? ; γ = 60°8′.

Die analoge Structur des Benzols, Naphtalins und Anthracens zeigt sich auch in einer großen Aehnlichkeit ihrer Krystallformen. Obgleich verschiedenen Systemen angehörig, zeigen sie doch alle das gleiche verticale Prisma. *Benzol*, rhombisches Prisma von 96·5°; *Naphtalin*, monoklines Prisma von 98°40′; *Anthracen*, monoklines Prisma von 99°7′.

Unter den angeführten Fällen von Morphotropie bilden z. B. Mono-, Di- und Trinitrophenol eine *morphotropische Reihe*. Der Betrag der Aeußerung der *morphotropischen Kraft* eines Elements oder einer Atomgruppe in Bezug auf eine Verbindung würde nach Groth von folgenden Umständen abhängig sein: 1) von der specifischen und morphotropischen Kraft des substituirenden Atoms oder der Atomgruppe; 2) von der chemischen Natur derjenigen Verbindung, in welcher die Substitution vor sich geht; 3) von dem Krystallsystem der zu verändernden Verbindung; 4) von der relativen Stellung der neu eintretenden Gruppe zu den an-

deren Atomen des Moleküls. Ferner sei anzunehmen, daß die Krystallformen isomerer Körper stets verschieden seien.

Auch unter den Metallen giebt es solche von geringer morphotropischer Kraft: *Pikrinsäure* $C^6H^2(NO^2)3OH$, rhombisch, a : b : c = 0·937 : 1 : 0·974; *Kaliumpikrat* $C^6H^2(NO^2)^3OK$, rhombisch, a : b : c = 0·942 : 1 : 1·352. Ammonium bringt hier dieselbe Aenderung hervor, d. h. das Ammoniumsalz ist dem Kaliumsalz isomorph. Aehnlich verhalten sich zu einander: *Phtalsäure* $C^6H^4(COOH)(COOH)$, rhombisch, a : b : c = 0·355 : 1 : 1·363 und *saures phtalsaures Ammonium* $C^6H^4(COOH)(COOAm)$, rhombisch, a : b : c = 0·453 : 1 : 1·327. Es haben also K und Am eine morphotropische Kraft in Bezug auf Pikrinsäure und Phtalsäure, welche sich mit der des HO und NO^2 vergleichen läßt. Da sie ferner in fast allen Verbindungen isomorph sind, so muß man ihnen eine nahe gleiche specifische morphotropische Kraft zuschreiben.

Den Einfluß der Substitution von Chlor und Brom für Wasserstoff auf die Krystallform von *Naphtalinderivaten* hat C. Hintze (*Pogg.* 1873, Ergänzungsbd. 6, 177; *J. pr. Chem.* [2] 8, 251) betrachtet. Die nachfolgende Zusammenstellung giebt die Namen und Zusammensetzung der monoklinometrisch krystallisirenden Substanzen, das Axenverhältniß a : b : c (Klinodiagonale, Orthodiagonale, Verticale), den Axenwinkel γ und die vordere Prismenkante p : p, eingeklammert, wenn die Flächen des primären Prismas nicht beobachet worden sind:

		a : b : c	γ	p : p
I. Naphtalin-Tetrachlorid	$C^{10}H^8Cl^4$	0·76733 : 1 : 0·70035	112°25·8′	109°20′
II. Monochlornaphtalin- „	$C^{10}H^7Cl, Cl^4$	0·79275 : 1 : 0·74698	118°37·0′	110°20′
III. 1. Dichlornaphtalin- „	$C^{10}H^6Cl^2, Cl^4$	0·75214 : 1 : 1·2350	115°40·9′	(110°44·3′
2. Dibromnaphtalin- „	$C^{10}H^6Br^2, Cl^4$	0·75214 : 1 : 1·2350	115°40·9′	(110°44·3′
3. Dichlornaphtalin-Tetrabromid	$C^{10}H^6Cl^2, Br^4$	0·79232 : 1 : 1·2334	114°51·3′	(108°34·7′)
4. Monochlorbromnaphtalin-Tetrabromid	$C^{10}H^6ClBr, Br^4$	0·80737 : 1 : 1·2425	114°17·5′	(108°18·3)
IV. 1. Tribromnaphtalin- „	$C^{10}H^5Br^3, Br^4$	0·73801 : 1 : 1·0276	108°24·9′	110°
2. Dibrommonochlornaphtalin-Tetrabromid	$C^{10}H^5Br^2Cl, Br^4$	0·71654 : 1 : 1·0173	106°25·8′	111°.

Die Vergleichung von I, II und III, 1 zeigt, daß bei der Substitution von Chlor für Wasserstoff im Naphtalintetrachlorid die Winkel einer Krystallzone ganz nahe gleich bleiben, gerade wie es bei den Benzolderivaten von Groth (vergl. S. 337) nachgewiesen ist, daß also auch hier die morphotropische Einwirkung sich nur auf gewisse krystallographische Richtungen erstreckt; hier entweder mehr auf die Schiefe des Axenwinkels, oder mehr auf den Werth der Verticalaxe. Ein einfaches Gesetz über die Größe der Aenderung läßt sich indeß aus dieser Reihe nicht ableiten. Jedenfalls aber finden hier ganz ähnliche gesetzmäßige Beziehungen statt, wie bei den Benzolderivaten, nur sind die durch Eintritt von Chlor für Wasserstoff bewirkten morphotropischen Aenderungen bezüglich der Naphtalinderivate viel geringer als in Bezug auf die einfacheren Benzolderivate. Es vermag also ein substituirendes Atom in den Eigenschaften eines complicirteren Moleküls nur eine geringere Aen-

derung hervorzubringen, als in denen eines aus weniger Atomen bestehenden Moleküls.

Aus einer Vergleichung der Körper der obigen Gruppe III mit einander geht die *Isomorphotropie* des Chlors und Broms in Bezug auf die Naphtalinverbindungen hervor. Es können beliebig viele und beliebig welche (substituirte oder addirte) Chloratome durch Bromatome ersetzt werden, ohne daß die entstehenden Verbindungen aufhören isomorph zu sein. Es ist aber unbedingt anzunehmen, daß diese Isomorphie nur dann bestehen bleibt, wenn für ein Chloratom ein substituirtes Bromatom an der nämlichen Stelle des Moleküls eintritt. Anderenfalls müßte ein Product entstehen, welches einem Isomeren der Chlorverbindung entspricht. Da nun isomere organische Verbindungen bisher niemals isomorph gefunden worden sind, so ist dieß noch weniger zu erwarten bei zwei derartig verschiedenen Körpern.

Elasticität fester Körper.

Im Einklang mit den S. 11 entwickelten Anschauungen über das Wesen des festen Körperzustandes sind die festen Körper elastisch, sie kehren nach einer Verschiebung ihrer Theilchen in ihre ursprüngliche Gestalt zurück, wenn die verschiebende Kraft zu wirken aufhört, so lange dabei eine gewisse Grenze, die Elasticitätsgrenze, nicht überschritten worden war, in welch letzterem Falle eine bleibende Verschiebung, eine neue Gleichgewichtslage, oder auch Trennung der Theilchen erfolgt. Die Elasticität eines Körpers kann in verschiedener Weise in Anspruch genommen werden, durch Zug, durch Druck, durch Drehung, durch Biegung. Wird ein aufgehängter Stab von überall gleichem Querschnitt durch ein unten angehängtes Gewicht beschwert, durch einen *Zug* in Anspruch genommen, so tritt eine Verlängerung ein. Die Zunahme der Länge ist proportional dem ziehenden Gewicht und der ganzen Länge des Stabes und umgekehrt proportional seinem Querschnitt. Durch *Druck* wird ein fester Körper um eben so viel zusammengepreßt, als er durch einen Zug von derselben Größe ausgedehnt wird. Sonst gleich beschaffene Stäbe verschiedener Substanzen werden durch das nämliche Gewicht um einen verschiedenen Bruchtheil ausgedehnt. Der *Elasticitätscoëfficient* oder *Elasticitätsmodulus* einer Substanz bezeichnet das Gewicht in Kilogrammen, welches an einen Draht von 1 qmm Querschnitt angehängt werden müßte, um dessen Länge zu verdoppeln. — Der Widerstand eines Fadens gegen *Drehung* oder *Torsion* um seine Längsaxe ist proportional dem Drehungswinkel, steht im umgekehrten Verhältniß mit der Länge des Fadens und ist proportional der vierten Potenz des Durchmessers des Fadens. — Das Gewicht, welches nöthig ist, um einen auf der einen Seite eingeklemmten und auf der anderen Seite mit dem angehängten Gewicht belasteten Balken von ursprünglich horizontaler Lage durch

Biegung zu zerbrechen, d. h. seine Elasticitätsgrenze gerade zu überschreiten, steht im umgekehrten Verhältniß mit der Länge des Balkens, ist der Breite des Balkens proportional und wächst im quadratischen Verhältniß mit der Höhe des Balkens.

Zur *Bestimmung der Elasticitätscoëfficienten* hat man gewöhnlich die Verlängerungen benutzt, welche unter der Wirkung verhältnißmäßig kleiner Belastungen entstehen, und die Schallgeschwindigkeit mittels longitudinaler Schwingungen. Aber es ist dazu auch jede Gestaltsveränderung unter bekannten äußeren Kräften und jede Schwingungsbewegung dienlich, da der Elasticitätscoëfficient immer in deren analytischen Ausdruck eintritt. Es hat sich daher G. Wertheim (*Pogg.* 1848, Ergänzungsbd. 2., 1 bis 72) zur Bestimmung der Elasticitätscoëfficienten der Metalle auch transversaler Schwingungen bedient, da diese Methode genauer und zugleich allgemeiner anwendbar ist, als die beiden anderen. In folgender Tabelle sind Wertheim's Versuchsergebnisse zusammengestellt:

	Elasticitätscoëfficienten nach			Specif. Gew.	Widerstände beim Reißen.			
	Längs-	Quer- schwingungen.	Verlängerungen		langsam.	plötzlich.	bei 100°.	bei 200°.
Blei, gegossen	1993·4	1985·2	1775·0	11·215	1·25	2·21		
„ ausgezogen	2278·9	1781·2	1803·0	11·169	2·07	2·36		
„ angelassen	2146·0	1854·2	1727·5	11·232	1·80	2·04	0.54	
„ gerissen		1788·6		11·308				
Zinn, ausgezogen	4006·0	3839·7		7·318				
„ angelassen	4418·0	3703·4		7·290				
„ gewöhnl., gegossen	4643·0	4172·0		7·404	3·40	4·16		
„ „ ausgezogen	4564·0	4148·0		7·342	2·45	2·97		
„ „ gerissen		3918·0		7·293	1·70	3·60	0·85	
Kadmium, ausgezogen	6090·3	5424.0		8·665	2·24			
„ angelassen	4241·0	5318·0		8·520		4·81	2·60	
„ gerissen		4084·0		8·541				
Gold, ausgezogen	8599·0	8644·6	8131·5	18·514	27·00	28 00		
„ angelassen	6372·0	5989·0	5584·6	18·035	10·08	11·05	12·60	12·06
„ gerissen		5833·0		19·077				
Silber, ausgezogen	7576·0	7820·4	7357·7	10·369	29·00	29·6		
„ angelassen	7242·0	7533·0	7140·5	10·304	16·02	16·4	14·00	16·00
„ gerissen		7648·0		10·320	1·50			
Zink, destillirtes, gegossen in Sand	7536·0	6778·0		7·134				
„ „ gegossen in einer Form	9338·0	9423·0	9021·0	7·146				
„ gewöhnl., ausgezogen	9555.0	8793·6	8734·5	7·008	12·80	15·77		
„ „ angelassen	9292·0	9641·0		7·060		14·40	12·20	7·27
„ gerissen		9324·0		6·997				
Palladium, ausgezogen		12395	11759	11·350		27·20		
„ angelassen		11281	9789·0	11·225	27·40			
Kupfer, ausgezogen	12536	12513	12449	8·933	40·30	41·00		
„ angelassen	12540	11833	10519	8·936	30·54	31·67	22·10	
„ gerissen		12040		8·890				
Platindraht, dünner	16176	15928		21·166				
„ „ angelassen	14292	14373		20·753				
„ mittlerer	17165	17153	17044	21·275				

	Flasticitätscoëfficienten nach			Specif. Gew.	Widerstände beim Reißen.			
	Längs-	Quer- schwingungen.	Verlängerungen		langsam.	plötzlich.	bei 100°.	bei 200°.
Platindraht, mittlerer, angelassen	15611	15355	15518	21·083				
„ dicker	16159	15814		21·259	34·10	35·0		
„ „ angelassen	15560	15683		21·207	23·50	26·7	22·60	19·70
„ „ gerissen		16748		20·987				
Eisen (Berry), ausgezogen	19903	18547	20869	7·748	61·10	63·8		
„ „ angelassen	19925	19410	20794	7·757	46·88	50·25	51·10	46·90
„ „ gerissen		17538		7·751				
Eisendraht, gewöhnl.			18613	7·553				
Gußstahl, ausgezogen	19823	18247	19549	7·717		83·80		
„ angelassen	19828	18811	19561	7·919	65·70			
„ gerissen		16728		7·710				
Stahldraht, engl., ausgezgn.	19445	20714	18809	7·718	70·00	92·5		
„ „ angelassen	19200	21070	17278	7·622	40·00	53·9	59·10	50·90
„ „ gerissen		16228		7·710				
Eisendraht, gewöhnl., blau angelassen			18045	7·420				
Antimon, gegossen				6·641	0·65			
Wismuth, gegossen				9·882	0·97			

Wertheim zieht aus seinen Versuchen folgende Schlüsse: Der Elasticitätscoëfficient ist nicht constant für ein und dasselbe Metall. Alle Umstände, welche die Dichtigkeit erhöhen, machen ihn größer und umgekehrt. — Längs- und Querschwingungen führen beinahe zu einem gleichen Elasticitätscoëfficienten; Schwingungen überhaupt zu einem größeren, als man durch Verlängerung erhält. — Die Verlängerung von Stäben und Drähten durch Belastungen verändert die Dichtigkeit derselben nur wenig. Es muß also auch der Elasticitätscoëfficient in den verschiedenen Gleichgewichtslagen nur wenig variiren. Wirklich ist dieß auch der Fall, so lange die Belastungen nicht derjenigen nahe kommen, welche das Abreißen bewirkt. — Die bleibenden Verlängerungen erfolgen nicht sprung- oder ruckweise, sondern stetig. Modificirt man die Belastung und die Dauer ihrer Wirkung zweckmäßig, so kann man beliebig jede bleibende Veränderung hervorbringen. Die Werthe des Verlängerungsmaximums und der Cohäsion hängen auch viel von der Operationsweise ab; man findet das erste desto größer und die zweite desto geringer, je langsamer man die Belastungen vergrößert. — Der Zerreißungswiderstand nimmt durch das Anlassen bedeutend ab. Die Erhöhung der Temperatur bis 200° verringert die Cohäsion der zuvor angelassenen Metalle nicht bedeutend.

Bezüglich der ***Elasticität und Cohäsion verschiedener Glassorten*** kamen E. Chevandier und Wertheim (*Pogg.* 1848, Ergänzungsbd. 2, 115) durch Versuche an Stäben zu folgenden Ergebnissen:

	Dichtigkeit vor dem Anlassen.	Dichtigkeit nach dem Anlassen.	Schall-geschwin-digkeit.	Elastici-tätscoëffi-cient.	Widerstand beim Abreißen durch Dehnung.
Fensterglas aus der Hütte von Saint-Quirin	2·517	2·523	16·698	7917	1·763
Spiegelglas aus der Hütte von Cirey	2·454	2·467	15·899	7015	1·400
Ungefärbtes bleifreies *Krystallglas* (verre à gobleterie) aus der Hütte von Valerysthal	2·446	2·450	15·805	6890	1·002
Weißes und farbiges *Krystallglas* aus der Hütte von Baccarat	3·320	3·324	12·099	5477	0·665

Hieraus werden die nachstehenden Folgerungen gezogen: 1) Alle Glassorten erhöhen durch das Anlassen ihre Dichte im Mittel um 0·0065. 2) Der Elasticitätscoëfficient nimmt zugleich mit der Dichtigkeit zu. 3) Für eine und dieselbe Glasart verhalten sich die Längsschwingungen genau umgekehrt wie die Längen. 4) Die Verlängerungen führen zu kleineren Elasticitätscoëfficienten, als sich aus den Schwingungen ergeben. 5) Es giebt weder in Dichtigkeit noch in Elasticität einen Unterschied zwischen dem ausgezogenen und gegossenen Glase, sobald es angelassen ist. 6) Die verschiedenen Glassorten stehen hinsichtlich ihres Elasticitätscoëfficienten und ihres Widerstands beim Reißen in gleicher Ordnung. 7) Das Blei verringert merklich die Elasticität und die Cohäsion des Glases. Es wirkt also auf die Gläser wie auf die Legirungen.

Aus Schwingungen abgeleitete Beobachtungen über die *Elasticität schwerer Metallstäbe* von TH. KUPFFER (*Recherches expérimentales sur l'élasticité des métaux*, St. Pétersbourg 1860) hat K. ZÖPPRITZ (*Pogg.* 1866, 129, 219) berechnet. Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Resultate. Die beiden letzten Columnen geben zur Vergleichung die von WERTHEIM (vergl. S. 341) erhaltenen Werthe, sowie die von älteren Beobachtern gefundenen, die zusammengestellt sind von PONCELET in Introduction à la Mécanique industrielle, 342. Die Beobachter sind durch ihre Anfangsbuchstaben bezeichnet; es sind: ARDANT, DULEAU, LAGERHJELM, PONDELET, SAVART, TREDGOLD. Wo unter WERTHEIM zwei Zahlen angegeben sind, ist die erste aus Verlängerung, die zweite aus Transversalschwingungen abgeleitet:

			WERTHEIM.	Aeltere Beobachter.
Messing	gegossen	8439	8543	6450 ? T.
	gewalzt	10687		
	gehämmert	11327		
	Draht	10375	9005—10348	10000 A, 9600 S.
Stahl	Gußstahl	20874	19881—20698	
	gewalzt, weich	21027	18809—20714	20400 T (geschmiedet, weich).
	von Remscheid	21100		
	Draht	19276	19549	19000 A, 20000 S.
Eisen	Blech, parallel	21112		
	„ senkrecht	19249		
	Engl. Schmiede	20061	20869—18547	20680 L, 20000 D, T.
	Schwed. „	21029		20750 L,
	Guß	11267		9840 R, 12000 T.
Kupfer	ausgeglüht, weich	12827	12513 (Draht)	13100 S (Draht).
	stark gewalzt	12646		
Zink, gewalzt		9666	8800—9600	9600 T.
Silber, Barre		7773	7358—7820	
Gold, Barre		7412	8132—8645	

Die *Elasticitätscoëfficienten der Metalle* hat H. BUFF (*Pogg.* 1874, Jubelbd. 349) aus Biegungsversuchen mit an beiden Enden aufgelegten und in der Mitte belasteten Stäben abgeleitet. Die nachfolgende Zusammenstellung giebt die Höhe h, Breite b und Länge l der Stäbe, die einer jeden durch die Belastung P bewirkten Biegung entsprechende Pfeilhöhe u und die Elasticitätscoëfficienten E.

Name des Stoffs.	h^{mm}	b^{mm}	l^{mm}	P^{g}	u^{mm}	E
Gußstahl	2·410	8·517	500	100	1·25	20960
Gußstahl	2·410	8·517	600	100	2·15	21056
Schmiedeeisen	2·595	10·325	600	100	1·50	19760
Schmiedeeisen	2·660	10·300	500	200	1·63	19780
Schmiedeeisen	5·096	7·702	600	2000	2·23	20940
Schmiedeeisen	5·096	7·702	500	3000	4·42	20860
Schmiedeeisen	7·702	5·096	600	3000	3·33	20900
Gußeisen	4·020	10·530	600	200	1·10	14352
Kupfer	2·626	9·920	600	100	2·45	12270
Zink	3·598	9.747	600	50	0·50	11900
Zink	3·598	9·747	600	100	1·10	10800
Blei	7·483	10·020	600	100	0·60	1862
Weißes Glas	3·000	7·500	500	50	1·03	7490
Eichenholz	4·550	10·050	500	50	2·20	835
Tannenholz	4·890	9·900	500	100	1·60	1699
Buchenholz	4·790	10·050	500	100	2·95	959

Bezüglich des *Einflusses der Temperatur auf die Elasticität* hat WERTHEIM (*Pogg.* Erg. 2, 61) einen mit steigender Temperatur abnehmenden Elasticitätscoëfficienten beobachtet, mit Ausnahme insbesondere von Eisen und Stahl, welche ein Maximum der Elasticität bei mittlerer Temperatur besitzen sollen. Er selbst (*a. a. O.* 17 u. 18) aber bezeichnet die betreffenden Versuche als weniger genau und nicht streng richtig. Unterdeß haben über die Veränderung der Elasticitätscoëfficienten bei höherer Temperatur F. KOHLRAUSCH und F. E. LOOMIS (*Pogg.* 1870, 141, 481) Versuche ausgeführt durch wahrscheinlich zuverlässigere Untersuchungen der Torsionselectricität des Eisens, des Kupfers und des Messings zwischen 0^0 und 90^0. Bezeichnet man die Elasticitätsmoduln bei 0^0 durch E_0, so sind diejenigen bei der Temperatur t^0:

für das Eisen: $E_t = E_0\,(1-0{\cdot}000483\,t-0{\cdot}00000012\,t^2)$;
„ „ Kupfer: $E_t = E_0\,(1-0{\cdot}000572\,t-0{\cdot}00000028\,t^2)$;
„ „ Messing: $E_t = E_0\,(1-0{\cdot}000485\,t-0{\cdot}00000136\,t^2)$.

Es findet also bei allen drei Metallen eine Abnahme des Elasticitätscoëfficienten mit steigender Temperatur statt, welche bei höherer Temperatur größer und insbesondere für das Messing beträchtlich größer ist.

Durch Untersuchung der *Elasticität von Legirungen* ist G. WERTHEIM (*Pogg.* 1848, Erg. 2, 73 bis 99) zu nachstehenden Folgerungen gelangt: Der Elasticitätscoëfficient einer Legirung ist beinahe das Mittel aus den Elasticitätscoëfficienten ihrer Bestandtheile, ohne daß die bei der Bildung des Metallgemisches stattfindenden Verdichtungen oder Ausdehnungen

ihn merklich abändern. — Weder Elasticitätsgrenze, noch Verlängerungsmaximum, noch Cohäsion können für eine Legirung a priori aus dem Mittel dieser für die Bestandtheile bekannten Größen berechnet werden.

Bezüglich der Abhängigkeit der *Elasticität des Kautschuks* von der Temperatur hat F. Exner (*Pogg.* 1874, 153, 62 bis 75; *Wien. Anz.* 1874, 20; *Chem. Centr.* 1874, 113) durch directe Bestimmung der Schallgeschwindigkeit gezeigt, daß die Elasticität mit steigender Temperatur in sehr bedeutendem Maße abnimmt und nicht etwa zunimmt, zu welch letzterer Annahme die merkwürdige Erscheinung Veranlassung gegeben hatte, daß sich Kautschuk durch Erwärmung zusammenzieht.

Aus einer Untersuchung über den *Einfluß des galvanischen Stroms und des Electromagnetismus auf die Elasticität der Metalle* folgert G. Wertheim (*Pogg.* 1848, Erg. 2, 99 bis 114): Der galvanische Strom bewirkt in den von ihm durchlaufenen Metalldrähten eine momentane Verringerung des Elasticitätscoëfficienten und zwar vermöge seiner eigenen Wirkung unabhängig von der Verringerung, welche durch die Temperaturerhöhung entsteht. Diese Verringerung verschwindet gänzlich mit dem Strom, wie lange dieser auch gewirkt haben mag. Die Größe dieser Verringerung hängt ab von der Stärke des Stroms und wahrscheinlich auch von dem Widerstand, welchen das Metall seinem Durchgang entgegensetzt. — Die durch den Strom verringerte Cohäsion der Drähte erlaubt nicht zu unterscheiden, ob sie eine eigene Wirkung des Stroms ist oder nur eine Folge der Temperaturerhöhung. — Die Magnetisirung, die südliche wie die nördliche, welche durch andauernden Durchgang eines electrischen Stroms erregt wird, bewirkt im weichen Eisen und im Stahl eine kleine Verringerung des Elasticitätscoëfficienten, welche zum Theil sogar nach der Unterbrechung des Stroms verbleibt.

Die *räumliche Zusammendrückung* oder Dehnung ist bis jetzt nur wenig untersucht worden. Indessen hat Wertheim (*Pogg.* 74, 150; *J. B.* 1847/48, 127) nachgewiesen oder doch sehr wahrscheinlich gemacht, daß bei homogenen Körpern die Dehnungs- oder Verdichtungsquotienten für die lineare und kubische Dehnung wie Verdichtung einander gleich sind. Auch hat Derselbe gezeigt, daß mit dieser Annahme einige gelegentliche Versuche von Regnault (*Mém. de l'acad.* 1847, 21, 435) über die kubische Zusammendrückbarkeit starrer Hüllen aus Kupfer, Messing und Glas in Einklang sind. Es stimmen nämlich die unter Zugrundelegung besagter Annahme aus der beobachteten kubischen Zusammendrückung berechneten Elasticitätscoëfficienten gut überein mit den aus der beobachteten Verlängerung durch Zug abgeleiteten, wie folgende Zusammenstellung lehrt:

Hülle.	Kubische Zusammendrückung für 1 atm auf 1 gcm.	Elasticitätscoëfficient für 1 qmm in kg	
		berechnet.	beobachtet.
Kupferne Kugel	0·0000013377	10266	10519
Messingene Kugel	0·0000014788	9287	9277
Gläserner Cylinder mit halbkugelförmiger Grundfläche	0·0000022897	5998	6040

Für die Richtigkeit des WERTHEIM'schen Gesetzes spricht nach H. BUFF (*Pogg.* 1872, 445, 626) außerdem ein Wahrscheinlichkeitsgrund. Denn wären die beiden Dehnungsquotienten, der eine bezogen auf die lineare Richtung, der andere bezogen auf den Raum, abweichend von einander, so müßte dasselbe auch für die entsprechenden Elasticitätsquotienten der Fall sein, und dann sollte man denken, daß die Geschwindigkeit der Schallfortpflanzung in einem Stabe mit derjenigen in einer Kugel aus demselben nach allen Richtungen ganz gleichartigen Stoffe nicht übereinstimmen könnte.

Ausdehnung fester Körper.

Während die Ausdehnung der vollkommenen Gase einfach der Temperatur proportional ist, verhält es sich mit der Ausdehnung der flüssigen und starren Körper ganz anders. Dieselbe ist verschieden nach der Art der Materie und wächst im Allgemeinen mit steigender Temperatur. Dieß steht auch ganz im Einklang mit den jetzigen Kenntnissen über die Natur der flüssigen und starren Körper (vergl. auch S. 11). Die Moleküle sind durch Anziehungskräfte vereinigt und diese sind bei einem und demselben Körper um so kleiner, je größer der Abstand zwischen den Molekülen ist. Da diese Kräfte sich der gegenseitigen Entfernung der Moleküle widersetzen, so ist die Erwartung begründet, daß die einem gleichen Temperaturzuwachs entsprechende Ausdehnung um so größer ist, eine je höhere Temperatur das Volum schon ausgedehnt und folglich die molekularen Kräfte geschwächt hat. Die Natur der Molekularwirkungen und ihre Beeinflussung seitens der Wärme sind jedoch zu wenig bekannt, als daß man für die Berechnung der beobachteten Ausdehnungen eine bestimmte Formel aufstellen könnte, nach welcher der Ausdehnungscoëfficient sich mit der Temperatur ändern müßte. Man ist nur zu der Voraussetzung berechtigt, daß dieser Coëfficient mit Abnahme der Dichte größer werde.

Die *Ausdehnung starrer Körper durch die Wärme* hat H. FIZEAU mit ungemeiner Genauigkeit ermittelt nach einem im *J. B.* 1865, 20 und der dort citirten Literatur angegebenen und besonders später in *Compt. rend.* 62, 1101, 1133; *Pogg.* 128, 564 eingehend erörterten Verfahren. Es sind deßhalb zunächst die im Laufe mehrerer Jahre erhaltenen zahlreichen und umfassenden Resultate von FIZEAU aufgeführt, dann diejenigen von A. MATTHIESSEN angefügt, welche vorwiegend die von FIZEAU nicht untersuchten Legirungen betreffen, und schließlich eine tabellarische Zusammenstellung von früheren Ergebnissen anderer Forscher mitgetheilt worden.

Die festen Körper zerfallen nach H. FIZEAU (*Compt. rend.* 68, 1125; *Pogg.* 138, 26; *J. B.* 1869, 83) in Bezug auf die Ausdehnungserscheinungen in zwei verschiedene Kategorien: die eine enthält die Körper, welche im regulären System krystallisiren, die andere alle diejenigen, welche nach irgend einem anderen System krystallisiren. Ein Metall der ersten Kategorie kann geschmolzen und zu einem mehr oder weniger krystallinischen Zain ausgegossen werden, ohne daß es aufhört, in allen Richtungen

eine und dieselbe Ausdehnung zu zeigen, so gut wie jeder seiner krystallinischen Bestandtheile. So verhalten sich Gold, Silber, Kupfer, Platin, Iridium, Blei, Eisen, Nickel, Kobalt, Magnesium, Aluminium und einige andere Metalle, deren sehr constante Ausdehnungen nicht von einem Probestück zum anderen schwanken. Dem ist aber nicht so bei den Metallen der zweiten Kategorie, wie Zinn, Zink, Cadmium, Indium, Wismuth, Antimon, Tellur und mehreren anderen. Diese Metalle zeigen als einzelne Krystalle (vergl. z. B. S. 350) ungleiche Ausdehnungen in verschiedenen Richtungen, und wenn man sie zu Zainen ausgießt, so sind diese aus verschieden gelagerten Krystallen gebildet, die jedoch fast immer in größerer Anzahl in gewissen Richtungen liegen. Daraus folgen ungleiche Ausdehnungen in verschiedenen Richtungen, ein Umstand, welcher die Abweichungen erklärt, welche verschiedene Probestücke desselben Metalls dieser Kategorie darbieten. Ist die Krystallisation ganz verworren und sind die Krystalle sehr klein, so wird zwar die Ausdehnung nach allen Richtungen gleich und gleich der mittleren Ausdehnung, allein dieser Fall ist selten, und Fizeau gelangte bei diesen Metallen nur dann zu recht sicheren Resultaten, wenn er diese Art von *Homogenität künstlich erzeugte durch Comprimiren des zuvor gepulverten oder fein zerfeilten Metalls.* Solche Bestimmungen wurden ausgeführt namentlich für Zinn, Zink und Cadmium, welche sich dann wie ein zum regulären System gehöriges Metall verhielten. Die Temperaturgrenzen, zwischen welchen die Messungen im Allgemeinen ausgeführt wurden, waren 20° und 80°, die Längen der beobachteten Probestücke gingen von 2 bis 16^{mm}, Dimensionen, welche als etwas gering betrachtet werden könnten, wenn nicht das Instrument noch Längenveränderungen von $^1/_{30000}{}^{mm}$ angäbe.

In folgender Zusammenstellung bedeutet $\alpha^{lin}_{\vartheta=40^0}$ den linearen Ausdehnungscoëfficienten bei 40°; $\frac{\Delta\alpha}{\Delta\vartheta}$ den bei einer Temperaturerhöhung von 1° erfolgenden mittleren Zuwachs des Ausdehnungscoëfficienten in Hundertmillionteln; 0° bis 100° die Verlängerung der Längeneinheit berechnet von 0° bis 100° nach der Formel $100(\alpha^{lin}_{\vartheta=40^0} + 10\frac{\Delta\alpha}{\Delta\vartheta})$.

Mittlere Ausdehnungen.

Substanzen.	$\alpha^{lin}_{\vartheta=40^0}$	$\frac{\Delta\alpha}{\Delta\vartheta}$	von 0° bis 100°.
Diamant	0·00000118	1·44	0·000132
Gaskohle	0·00000540	1·10	0·000551
Graphit von Batongol	0·00000786	1·01	0·000796
Anthracit von Pennsylvanien	0·00002078	—8·15	0·001996
Steinkohle von Charleroy	0·00002782	2·95	0·002811
Paraffin von Rangoon, bei 56° schmelzend	0·00027854	99·26	
Silicium, geschmolzen	0·00000763	1·69	0·000780
Schwefel von Sicilien [1]	0·00006413	33·48	0·006748

[1] Mittlere nach dem Winkel von 54°44′ gegen die drei Axen des Krystalls; vgl. S. 350.

Substanzen.	$\alpha^{lin}_{\vartheta=40^0}$	$\frac{\Delta\alpha}{\Delta\vartheta}$	von 0° bis 100°
Selen, geschmolzen	0·00003680	11·15	0·003792
Tellur, geschmolzen	0·00001675	5·75	0·001732
Arsen, sublimirt, in verworrenen Krystallen	0·00000559	4·32	0·000602
Osmium, halbgeschmolzen	0·00000657	2·18	0·000679
Ruthenium, halbgeschmolzen, poröse	0·00000963	2·81	0·000991
Palladium, geschmiedet, angelassen	0·00001176	1·32	0·001189
Rhodium, halbgeschmolzen	0·00000850	0·81	0·000858
Iridium, geschmolzen	0·00000700	0·79	0·000708
Platin, geschmolzen	0·00000899	0·78	0·000907
Platin-Iridium [2]), geschmolzen	0·00000884	0·76	0·000892
Gold, geschmolzen	0·00001443	0·83	0·001451
Silber, geschmolzen	0·00001921	1·47	0·001936
Kupfer, gediegenes vom Lac Superior	0·00001690	1·83	0·001708
Kupfer, künstliches	0·00001678	2·05	0·001869
Messing [3])	0·00001859	1·96	0·001879
Bronze [4])	0·00001782	2·04	0·001802
Nickel, reducirt durch Wasserstoff und comprimirt	0·00001279	0·71	0·001286
Kobalt, reducirt durch Wasserstoff und comprimirt	0·00001236	0·80	0·001244
Eisen, weiches, zu Electromagneten angewandt	0·00001210	1·85	0·001228
Eisen, reducirt durch Wasserstoff und comprimirt	0·00001188	2·05	0·001208
Meteoreisen von Caille	0·00001095	1·75	0·001113
Gußstahl, französ., gehärtet	0·00001322	3·99	0·001362
Gußstahl, französ., angelassen	0·00001101	1·24	0·001113
Gußstahl, engl., angelassen	0·00001095	1·52	0·001110
Gußeisen, graues	0·00001061	1·37	0·001075
Wismuth, krystallisirt (Rhomboëd. v. 87°40′), nach der Axe	0·00001621	2·09	0·001642
Wismuth, normal zur Axe	0·00001208	3·11	0·001239
Wismuth, mittl. Ausdehnung berechn.	0·00001346	2·77	0·001374
Antimon, krystallisirt (Rhomboëd. v. 117°18′), nach der Axe	0·00001692	—0·94	0·001683
Antimon, normal zur Axe	0·00000882	1·34	0·000895
Antimon, mittl. Ausdehnung berechn.	0·00001152	0·58	0·001158
Zinn von Malacca [5])	0·00002234	3·51	0·002269
Indium, geschmolzen	0·00004170	42·38	0·004594
Blei geschmolzen	0·00002924	2·39	0·002948
Thallium, geschmolzen	0·00003021	11·41	0·003135
Zink, destillirtes [5])	0·00002918	—1·27	0·002905
Cadmium, destillirtes [5])	0·00003069	3·26	0·003102
Aluminium, geschmolzen	0·00002313	2·29	0·002336
Magnesium, geschmolzen	0·00002694	6·84	0.002762

[2]) Ir = 0·1. Metall des zu diesen Versuchen angewandten Dreifusses mit Schraube; vgl. Jahresber. f. 1868, 49. — [3]) Kupfer = 71·5; Zink = 27·7; Zinn = 0·3; Blei = 0·5. — [4]) Kupfer = 86·3; Zinn = 9·7; Zink = 4·0. — [5]) Comprimirtes Pulver.

Auch hat H. Fizeau (*Compt. rend.* 66, 1005, 1072; *Pogg.* 135, 372; *J. B.* 1868, 48) eine große Anzahl von *Krystallen* auf ihre *Wärmeausdehnung in mannigfaltigen Richtungen* untersucht, um ein anscheinend allgemeines Gesetz der dabei auftretenden Erscheinungen festzustellen. Zuvörderst zeigen alle Beobachtungen übereinstimmend, daß die Erscheinung der Volumsänderung eines Körpers durch die Wärme, sei sie eine Ausdehnung oder eine Zusammenziehung, immer in continuirlicher Weise und mit ganz ähnlicher Regelmäßigkeit wie die Temperaturveränderungen geschieht, so daß dieselben Volume immer constant und identisch denselben Tem-

peraturen entsprechen. Zur Stütze dieser Unveränderlichkeit der Ausdehnungscoëfficienten kann FIZEAU im Besonderen zwei mit großer Sorgfalt in dem Zwischenraum eines Jahres an einem und demselben Quarzkrystall angestellte Beobachtungen anführen. Der Krystall lag dabei auf demselben Platindreifuß, der in der Zwischenzeit mehrere hundert Temperaturwechsel von 7° bis 80° C. erlitten hatte. Die beiden Coëfficienten entsprechen der Richtung der Krystallaxe und sind $\alpha = 0{\cdot}0000078118$ und $\alpha = 0{\cdot}0000078117$. Nach den Untersuchungen von FIZEAU läßt sich auch die Wärmeausdehnung der Krystalle auf entsprechende theoretische Ansichten zurückführen, wie die Fortpflanzung der Wärme (vergl. S. 353) und die Fortpflanzung des Lichtes (vergl. S. 329) in Krystallen. Nach Untersuchungen von PAPE (vergl S. 372) wäre hierher auch das Fortschreiten der Verwitterung wasserhaltiger Krystalle zu rechnen, welches Derselbe auf drei auf einander rechtwinkelige, das Verwitterungsellipsoïd bezeichnende Axen, auf die s. g. chemischen Axen bezieht. Diese theoretischen Ansichten sind genau von gleicher Natur mit denen, welche die Mathematiker beim Studium der ellipsoïdischen Flächen benutzen. Wie verwickelt die Krystallform auch sei, wie mannigfach die in verschiedenen Richtungen des Krystalls beobachteten Ausdehnungen auch sein mögen, hier selbst Zusammenziehungen, dort Ausdehnungen, — so giebt es doch in Wahrheit nur drei primitive, von einander unabhängige Ausdehnungen, welche sich in drei festen, unter sich rechtwinkeligen Richtungen äußern, das sind die drei Ausdehnungsaxen. In jeder anderen Richtung beobachtet man nur die gleichzeitigen Wirkungen dieser drei primitiven Ausdehnungen, welche sich immer individuell äußern, nach ihren Intensitäten und ihren eigenen Richtungen in constanter Weise für die Längeneinheit. Da alle elementaren Theile des Krystalls unter sich identisch sind, so werden diese Axen nicht durch drei Linien von bestimmter Lage im Innern des Krystalls dargestellt, sondern in Wirklichkeit durch drei rechtwinkelige Systeme von Parallellinien, betrachtet in jedem der inneren Punkte. Um eine Vorstellung von den drei Hauptausdehnungen zu bekommen, denke man sich eine isolirte Kugel in der Materie des Krystalls bei einer gewissen Temperatur. Beim Erhitzen wird sich diese nach ihren verschiedenen Radien ungleich ausdehnen und im allgemeinsten Fall eine ellipsoïdische Gestalt annehmen. Es wird aber immer drei unter sich rechtwinkelige Durchmesser geben, an deren Enden die Verschiebung eines auf der Kugelfläche gelegenen Punktes nach einer radialen Richtung geschieht, d. h. nach der Verlängerung des Radius selbst, ohne seitliche Verschiebung. *Diese Richtungen bezeichnen die drei Ausdehnungsaxen.* Bezeichnet man nun mit D den Ausdehnungscoëfficienten für irgend eine Richtung, welche mit den drei Ausdehnungsaxen die gegebenen Winkel δ, δ', δ'' macht, und nennt α, α', α'' die den drei Axen entsprechenden Ausdehnungscoëfficienten, so hat man folgende Beziehung:

$$D = \alpha \cos^2 \delta + \alpha' \cos^2 \delta' + \alpha'' \cos^2 \delta'', \qquad \text{(a)}$$

und zugleich die fernere, welche ausdrückt, daß die drei Winkel δ, δ', δ'' sich auf drei rechtwinkelige Axen beziehen:

$$\cos^2 \delta + \cos^2 \delta' + \cos^2 \delta'' = 1. \qquad \text{(b)}$$

Im *kubischen System* ist $\alpha = \alpha' = \alpha''$, also nach Gleichung (a) $D = \alpha\,(\cos^2 \delta + \cos^2 \delta' + \cos^2 \delta'')$ und hieraus nach Gleichung (b) $D = \alpha$. Hierfür folgende Beobachtungen, welche die lineare Ausdehnung α der Längeneinheit bei 40° für eine Temperaturerhöhung von 1° geben:

		α
Flußspath	lothrecht auf einer octaëdrischen Spaltungsfläche . .	0·00001911 0·00001910
	lothrecht auf einer Würfelfläche (eines anderen Krystalls)	0·00001910
	lothrecht auf einer Fläche, die 5° geneigt gegen eine Würfelfläche (eines anderen Krystalls) geschnitten war .	0·00001915
Bleiglanz	lothrecht auf einer cubischen Spaltungsfläche	0·00002014
	lothrecht auf einer künstlichen Octaëderfläche	0·00002014
Schwefelkies	lothrecht auf einer natürlichen Würfelfläche	0·00000907
	lothrecht auf einer künstlichen Fläche an einer Gruppe von Krystallen ohne gemeinsame Richtung	0·00000908
Rothkupfererz	lothrecht auf einer Fläche des Rhombendodekaëders . .	0·00000093
	lothrecht auf einer gegen diese rechtwinkligen Fläche . .	0·00000093
	lothrecht auf einer künstlichen Fläche an einer Gruppe von Krystallen ohne gemeinsame Richtung	0·00000093

Das *gerade prismatische System mit quadratischer Basis* und das *hexagonale oder rhomboëdrische System* bilden rings um eine krystallographische Hauptaxe eine symmetrische Structur. Hieraus ist zu schließen, daß eine der Ausdehnungsaxen mit der krystallographischen Hauptaxe zusammenfalle und den beiden anderen darauf senkrecht stehenden gleiche Coëfficienten entsprechen, also $\alpha' = \alpha''$ sei. Danach geht Gleichung (a) über in $D = \alpha \cos^2 \delta + \alpha' (\cos^2 \delta' + \cos^2 \delta'')$; nach Gleichung (b) ist aber $\cos^2 \delta' + \cos^2 \delta'' = 1 - \cos^2 \delta = \sin^2 \delta$; man hat also $D = \alpha \cos^2 \delta + \alpha \sin^2 \delta$ (c). Für irgend eine auf der ersten Axe lothrechte Richtung ist $\delta = 90^0$, $\cos \delta = 0$, $\sin^2 \delta = 1$; also $D = \alpha'$. Für jede Richtung, welche mit der Axe den Winkel 54°44′ macht, hat man $\cos^2 \delta = {}^1/_3$ und $\sin^2 \delta = {}^2/_3$; also $D = \frac{\alpha + 2\alpha'}{3}$, d. h.: D ist für diese Richtung das Drittel der cubischen Ausdehnung oder die mittlere lineare Ausdehnung und soll deßhalb durch α'^{m} bezeichnet werden. Um dieses theoretische Resultat mit der Erfahrung zu vergleichen, wurden α, α', α^{m} gemessen und dann $\alpha^{lin} = \frac{\alpha + 2\alpha'}{3}$ berechnet:

	α	α'	α^{lin}	α^{m}
Zirkon aus Sibirien (gerades Prisma mit quadratischer Basis)	0·0000443	0·0000233	0·0000303	0.0000304
Smaragd [Beryll] (hexagonal)	−0·00000106	0·00000137	0·00000056	0·00000057
Kalkspath (rhomboëdrisch) . .	0·00002621	−0·00000540	0·00000514	0·00000507
Quarz (rhomboëdrisch) . . .	0·00000781	0·00001419	0·00001206	0·00001206
Wismuth (rhomboëdrisch) . .	0·00001621	0·00001208	0·00001346	0·00001334 *)

*) Dieser Werth wurde mittels der Formel (c) berechnet aus einer Beobachtung, welche normal zu einer natürlichen Fläche des Rhomboëders, d. h. bei einem Winkel von 56°24′ mit der Hauptaxe, den Ausdehnungscoëfficienten 0·00001338 ergeben hatte.

In dem *System des geraden rhombischen Prismas* müssen die drei Ausdehnungsaxen parallel liegen zu den drei krystallographischen Axen und ihre Werthe unter sich verschieden sein. Die Formel (a) gilt in ihrer ganzen Allgemeinheit. Setzt man $\delta = \delta' = \delta''$, so ist nach Glei-

chung (b) $\cos^2 \delta = {}^1/_3$, $\delta = 54^0 44'$; dann giebt die Gleichung (a) $D = \frac{\alpha + \alpha' + \alpha''}{3}$, d. h.: D ist das Drittel der cubischen Ausdehnung oder die mittlere lineare Ausdehnung des Krystalls und soll deßhalb durch α^m bezeichnet werden. Um dieses theoretische Resultat mit der Erfahrung zu vergleichen, wurden α, α', α'', α^m gemessen und $\alpha^{lin} = \frac{\alpha + \alpha' + \alpha''}{3}$ berechnet. Als erste Axe wurde diejenige betrachtet, welche mit der Mittellinie des scharfen Winkels der optischen Axen zusammenfällt; als zweite diejenige, welche mit der Mittellinie des stumpfen Winkels der optischen Axen zusammenfällt; als dritte diejenige, welche auf der Ebene der beiden anderen Axen winkelrecht ist:

	α	α'	α''	α^{lin}	α^m
Aragonit*) (gerades rhombisches Prisma) . . .	0·00003460	0·00001719	0·00001016	0·00002065	0·00002031
Topas (gerades rhombisches Prisma)	0·00000592	0·00000484	0·00000414	0·00000497	0·00000497

*) Dieser enthielt einige hemitropische Lamellen.

Bezüglich des *Systems des schiefen rhombischen Prismas oder des klinorhombischen Systems* hat FIZEAU durch Beobachtungen an einem Gypskrystall, bei dem die durch die vorwaltende (klinodiagonale) Spaltbarkeit so scharf angegebene Symmetrieebene sehr sichere Orientirungen gestattet, gefunden, daß eine auf der Symmetrieebene (dem klinodiagonalen Hauptschnitt) winkelrechte Ausdehnungsaxe vorhanden ist, welche folglich zusammenfällt mit der einer FRESNEL'schen Axe optischer Elasticität und mit einer Axe der Wärmeleitung. Die Richtung der beiden anderen in der Symmetrieebene liegenden Ausdehnungsaxen, sowie die den drei Axen entsprechenden Ausdehnungscoëfficienten hat FIZEAU für die monoklinischen Krystalle verschiedener Mineralien aus den in verschiedenen Richtungen beobachteten Ausdehnungswerthen abgeleitet.

In folgender Tabelle sind nur die Ausdehnungscoëfficienten aufgeführt, und zwar bezeichnet α denjenigen, welcher der auf der Symmetrieebene senkrechten Ausdehnungsaxe entspricht. Die Summe der drei Ausdehnungscoëfficienten giebt die *cubische Ausdehnung*, das Drittel dieser die *mittlere Ausdehnung*. Die gefundenen Werthe wurden großentheils durch besondere Controlversuche bestätigt:

	α	α'	α''	Cub. Ausdehnung.
Feldspath { vom Gotthardt .	−0·0000020039	0·00001907	−0·00000148	
Feldspath { Adular v. anderem Fundort	−0·000002030	0·000019052	−0·000001507	
Epidot	0·0000091326	0·00000334	0·00001086	
Augit, im Inneren einige Sprünge enthaltend .	0·0000138560	0·00000272	0·00000791	
Hornblende (Versuche unsicher)	0·000010217	—	—	0·000025971
Azurit von Chessy . . .	0·0000125893	0·00002081	−0·00000098	
Gyps vom Montmartre . .	0·0000416340	0·00000157	0·00002933	

Die folgende Zusammenstellung giebt noch die Resultate einer früheren Arbeit von FIZEAU (*Compt. rend.* 62, 1101, 1133; *Pogg.* 128, 564; *J. B.* 1866, 25). Sie enthält unter I. den linearen Ausdehnungscoëfficienten bei 40° ($\alpha^{lin}_{\vartheta=40^0}$), und zwar *A* in der Richtung der Hauptaxe, *B* in der Richtung senkrecht zur Hauptaxe; ferner die Constante $\frac{\Delta\alpha}{\Delta\vartheta}$. Für jede Substanz wurde der Coëfficient für die lineare Ausdehnung (α_ϑ) bei etwa 70°, 45° und zwischen 10° und 20° ermittelt und aus zwei Werthen α und α', welche den 20° bis 30° von einander entfernten Temperaturen ϑ und ϑ' entsprachen, die Constante $\frac{\Delta\alpha}{\Delta\vartheta} = \frac{\alpha-\alpha'}{\vartheta-\vartheta'}$ berechnet. Zur Berechnung der linearen Ausdehnung für andere Temperaturen ist diese Constante dem Coëfficienten $\alpha^{lin}_{\vartheta=40}$ so oft hinzuzufügen oder davon abzuziehen, als die Zahl der Grade jener Temperaturen über oder unter 40° beträgt. Der so erhaltene mittlere Coëfficient α wird mittelst der Formel $l_{t'} = l_t\,[1 + \alpha\,(t'-t)]$ angewendet.

Unter II. steht der *cubische Ausdehnungscoëfficient* bei 40° $\left(\alpha^{cub}_{\vartheta=40}\right)$ und die entsprechende Constante $\frac{\Delta\alpha}{\Delta\vartheta}$. Bei den amorphen und bei den regulär kryatallisirten Substanzen beträgt der Coëfficient für die (nach allen Richtungen gleiche) lineare Ausdehnung ein Drittel des cubischen, bei den übrigen, dem quadratischen und hexagonalen System angehörigen Substanzen ist der Coëfficient für die cubische Ausdehnung = A + 2 B.

		I.		II.	
		$\alpha^{lin}_{\vartheta=40}$	$\frac{\Delta\alpha}{\Delta\vartheta}$	$\alpha^{cub}_{\vartheta=40}$	$\frac{\alpha}{\Delta\vartheta}$
Spiegelglas von Saint-Gobain [1])	—	—	—	0·00002331	4·74 [2])
Diamant	—	—	—	0·00000354	4·32
Kupferoxydul [3])	—	—	—	0·00000279	6·30
Sibirischer Smaragd	A	—0·00000106	1·14 [4])	0·00000168	3·80
	B	+0·00000137	1·33		
Quarz	A	0·00000781	1·77	0·00003619	6·53
	B	0·00001419	2·38		
Rutil	A	0·00000919	2·25	0·00002347	4·45
	B	0·00000714	1·10		
Cassiterit	A	0·00000392	1·19	0·00001034	2·71
	B	0·00000321	0·76		
Periklas [5])	—	—	—	0·00003129	8·01
Spartalit [6])	A	0·00000316	1·86	0·00001394	4·32
	B	0·00000539	1·23		
Corund	A	0·00000619	2·05	0·00001705	6·55
	B	0·00000543	2·25		
Eisenglanz von Elba [7])	A	0·00000829	1·19	0·00002501	6·43
	B	0·00000836	2·62		
Senarmontit [8])	—	—	—	0·00005889	1·71
Arsenige Säure [9])	—	—	—	0·00012378	20·37
Spinell von Ceylon	—	—	—	0·00001787	7·29
Pleonast von Warwick	—	—	—	0·00001805	5·34
Gahnit von Fahlun	—	—	—	0·00001766	5·19
Kreittonit vom Silberberg	—	—	—	0·00001750	5·31

[1]) Dichte = 2·514; Brechungsindex für gelbes Licht = 1·528. — [2]) 4·74 = 0·0000000474. — [3]) Schön krystallisirt, von Chessy. — [4]) 1·14 = 0·0000000114. — [5]) Künstlich dargestellt. — [6]) Natürliche rothgefärbte Krystalle. — [7]) Krystallisirt, im Innern unvollkommen. — [8]) Gut ausgebildetes Octaëder. — [9]) Künstliche Octaëder.

Der Punkt der nullgleichen Ausdehnung oder das Maximum der Dichte scheint hiernach für den Diamant bei —42°.3, für Kupferoxydul bei —4°.3 und für Beryll bei —4°.2 zu liegen. Arsenige Säure zeigt von allen untersuchten Substanzen die stärkste Ausdehnung.

Ausserdem sind von H. Fizeau (*Compt. rend.* 64, 314, 771; *Pogg.* 132, 292; *J. B.* 1867, 43) die Ausdehnungscoëfficienten mehrerer Metall-Chloride, -Bromide und -Jodide bestimmt worden, welche im Allgemeinen sehr beträchtlich sind. Als merkwürdigstes Resultat ergiebt sich für das Jodsilber eine allmähliche Volumverminderung bei steigender und Volumvergrößerung bei abnehmender Temperatur, wenigstens zwischen den Temperaturgrenzen — 10 und + 70°, so daß also für dasselbe ein *negativer* Ausdehnungscoëfficient zu verzeichnen ist, dessen Zahlenwerth entsprechend der Zusammenziehung mit steigender Temperatur mehr und mehr wächst. Das Jodsilber wurde auf seine Ausdehnung in drei Formen untersucht: als einzelner künstlich bereiteter hexagonaler Krystall, als gegen 400° geschmolzene krystallinische Masse und in amorphem Zustand, indem niedergeschlagenes Jodsilber in der Kälte durch starken Druck zu einer gleichartigen fest zusammenhängenden Masse geformt wurde, die in dünnen Schichten ohne merkliche Einwirkung auf polarisirtes Licht war. Die folgende Zusammenstellung enthält die *Ausdehnungscoëfficienten* bei 40°, und zwar den linearen $\left(\alpha^{\text{lin}}_{\vartheta=40}\right)$: A in der Richtung der Hauptaxe, beziehungsweise in der Längerichtung eines Cylinders, B in einer darauf senkrechten Richtung, C den *mittleren* $\frac{A + 2B}{3}$; und den *cubischen* $\left(\alpha^{\text{cub}}_{\vartheta=40}\right)$; ferner den bei einer Temperaturerhöhung von 1° erfolgenden mittleren Zuwachs des Ausdehnungscoëfficienten in Hundertmillionteln $\frac{\Delta\alpha}{\Delta\vartheta}$; letzterer ist ziemlich unsicher, weil auf ihn die Versuchsfehler einen bedeutenden Einfluß haben.

		$\alpha^{\text{lin}}_{\vartheta=40^\circ}$	$\frac{\Delta\alpha}{\Delta\vartheta}$
Jodsilber, geschmolzen, krystallinisch *)		— 0·00000139 **)	— 1·4
Jodsilber, als hexagonaler Krystall ***)	A	— 0·000003966	— 4·27
	B	+ 0·000000647	+ 1·38
	C	— 0·000000891 †)	— 0·503

*) Dichte bei 0° = 0.687 nach H. Deville. — **) Dieser Ausdehnungscoëfficient ändert sich nicht, auch wenn das geschmolzene Jodsilber wiederholte Erwärmung und Abkühlung oder eine mehrstündige Erwärmung auf 100° erfahren hatte. Die Längenabnahme durch Erwärmung und Längenzunahme beim Erkalten wurde auch durch den bekannten Hobelapparat controlirt. — ***) Dichte bei 14° = 5·669 nach Damour. Die von Des Cloizeaux studirten optischen Eigenschaften sind diejenigen eines optisch-einaxigen Krystalls mit positiver Doppelbrechung; der Brechungsindex des gewöhnlichen Strahls für Gelb = 2.23, derjenige der aussergewöhnlichen sehr wenig grösser. — †) Unmittelbare Beobachtungen in einer zur Hauptaxe um nahe 50°44′ geneigten Richtung ergaben als mittleren Ausdehnungscoëfficienten annähernd 0·00000093.

		$\alpha^{\text{lin}}_{\vartheta=40^\circ}$	$\frac{\alpha}{\Delta\vartheta}$
Jodsilber, als amorpher gepreßter Niederschlag *)	A	— 0·0000016625	— 2·01
	B	— 0·0000012225	— 1·38
	C	— 0·00000137	— 1·6
Chlorkalium, cubisch		+ 0·000038026	+ 5·15
Steinsalz, cubisch		+ 0·000040390	+ 4·49
Salmiak, cubisch		+ 0·000062546	+ 29·75
Chlorsilber, cubisch		+ 0·000032938	+ 12·23

*) Dichte = 5·569 nach Damour.

	$\alpha^{lin}_{\vartheta=40^0}$	$\frac{\Delta\alpha}{\Delta\vartheta}$
Bromkalium, cubisch	+ 0·000042007	+ 9·78
Bromsilber, cubisch	+ 0·000034687	+ 3·83
Jodkalium, cubisch	+ 0·000042653	+ 16·76
Jodquecksilber, quadratisch, geschmolzen, krystallinisch	+ 0·000023877	+ 19·96
Jodblei, hexagonal, geschmolzen, krystallinisch . .	+ 0·000033598	+ 5·84
Jodcadmium, hexagonal, geschmolzen, krystallinisch	+ 0·000029161	+ 17·47

Fizeau bemerkt, daß unter der Voraussetzung, das geschmolzene Jodsilber folge oberhalb und unterhalb des beobachteten Temperaturintervalls dem gleichen Gesetze der Volumänderung, demselben gegen —60° ein *Volummaximum* oder *Dichtigkeitsminimum* zukommen würde.

Für eine grössere Zahl von, auch durch Fizeau schon untersuchten *Metallen* und von aus ihnen zusammengesetzten *Metalllegirungen* hat A. Matthiessen (*Pogg*. 130, 50; *J. B.* 1866, 23) die Ausdehnung durch Erwärmung durch Wägen in Wasser bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und die nachstehenden Formeln für die cubische Ausdehnung zwischen 0° und 100° abgeleitet. Die Formeln für die lineare Ausdehnung werden aus diesen erhalten, indem man die Coëfficienten für die cubische Ausdehnung durch 3 dividirt.

	Correctionsformel für die cubische Ausdehnung zwischen 0 und 100°.	Volum bei 100°, bei 0° = 1 gesetzt.
Metalle:		
Cadmium	$V_t = V_0 (1 + 10^{-4}\ 0{\cdot}8078\ t + 10^{-6}\ 0{\cdot}140\ t^2)$	1·009478
Zink	$V_t = V_0 (1 + 10^{-4}\ 0{\cdot}8222\ t + 10^{-6}\ 0{\cdot}0706\ t^2)$	1·008928
Blei	$V_t = V_0 (1 + 10^{-4}\ 0{\cdot}8177\ t + 10^{-6}\ 0{\cdot}0222\ t^2)$	1·008399
Zinn	$V_t = V_0 (1 + 10^{-4}\ 0{\cdot}6100\ t + 10^{-6}\ 0{\cdot}0789\ t^2)$	1·006889
Silber	$V_t = V_0 (1 + 10^{-4}\ 0{\cdot}5426\ t + 10^{-6}\ 0{\cdot}0405\ t^2)$	1·005831
Kupfer	$V_t = V_0 (1 + 10^{-4}\ 0{\cdot}4442\ t + 10^{-6}\ 0{\cdot}0555\ t^2)$	1·004998
Gold	$V_t = V_0 (1 + 10^{-4}\ 0{\cdot}4075\ t + 10^{-6}\ 0{\cdot}0336\ t^2)$	1·004411
Wismuth	$V_t = V_0 (1 + 10^{-4}\ 0{\cdot}3502\ t + 10^{-6}\ 0{\cdot}0446\ t^2)$	1·003948
Palladium	$V_t = V_0 (1 + 10^{-4}\ 0{\cdot}3032\ t + 10^{-6}\ 0{\cdot}0280\ t^2)$	1·003312
Antimon	$V_t = V_0 (1 + 10^{-4}\ 0{\cdot}2770\ t + 10^{-6}\ 0{\cdot}0397\ t^2)$	1·003167
Platin	$V_t = V_0 (1 + 10^{-4}\ 0{\cdot}2534\ t + 10^{-6}\ 0{\cdot}0104\ t^2)$	1·002658.
Legirungen:		
Sn^4Pb	$V_t = V_0 (1 + 10^{-4}\ 0{\cdot}6200\ t + 10^{-6}\ 0{\cdot}0988\ t^2)$	1·007188
Pb^4Sn	$V_t = V_0 (1 + 10^{-4}\ 0{\cdot}8087\ t + 10^{-6}\ 0{\cdot}0332\ t^2)$	1·008419
CdPb	$V_t = V_0 (1 + 10^{-4}\ 0{\cdot}9005\ t + 10^{-6}\ 0{\cdot}0133\ t^2)$	1·009138
Sn^4Zn	$V_t = V_0 (1 + 10^{-4}\ 0{\cdot}6377\ t + 10^{-6}\ 0{\cdot}0807\ t^2)$	1·007184
Sn^6Zn	$V_t = V_0 (1 + 10^{-4}\ 0{\cdot}6236\ t + 10^{-6}\ 0{\cdot}0822\ t^2)$	1·007058
$Bi^{66}Sn$	$V_t = V_0 (1 + 10^{-4}\ 0{\cdot}3793\ t + 10^{-6}\ 0{\cdot}0271\ t^2)$	1·004064
Bi^2Sn^2	$V_t = V_0 (1 + 10^{-4}\ 0{\cdot}4997\ t + 10^{-6}\ 0{\cdot}0101\ t^2)$	1·005098
$Bi^{48}Pb$	$V_t = V_0 (1 + 10^{-4}\ 0{\cdot}3868\ t + 10^{-6}\ 0{\cdot}0218\ t^2)$	1·004086
Bi^2Pb^2	$V_t = V_0 (1 + 10^{-4}\ 0{\cdot}8462\ t + 10^{-6}\ 0{\cdot}0159\ t^2)$	1·008621
Cu + Zn [1])	$V_t = V_0 (1 + 10^{-4}\ 0{\cdot}5161\ t + 10^{-6}\ 0{\cdot}0558\ t^2)$	1·005719
Au^2Sn^2	$V_t = V_0 (1 + 10^{-4}\ 0{\cdot}3944\ t + 10^{-6}\ 0{\cdot}0289\ t^2)$	1·004233
Au^4Sn^7	$V_t = V_0 (1 + 10^{-4}\ 0{\cdot}4165\ t + 10^{-6}\ 0{\cdot}0263\ t^2)$	1·004428
Ag^4Au	$V_t = V_0 (1 + 10^{-4}\ 0{\cdot}5166\ t)$	1·005166
AgAu	$V_t = V_0 (1 + 10^{-4}\ 0{\cdot}4916\ t)$	1·004916
$AgAu^4$	$V_t = V_0 (1 + 10^{-4}\ 0{\cdot}3115\ t + 10^{-6}\ 0{\cdot}1185\ t^2)$	1·004300
Ag + Pt [2])	$V_t = V_0 (1 + 10^{-4}\ 0{\cdot}4246\ t + 10^{-6}\ 0{\cdot}0322\ t^2)$	1·004568
Au + Cu [3])	$V_t = V_0 (1 + 10^{-4}\ 0{\cdot}4015\ t + 10^{-6}\ 0{\cdot}0642\ t^2)$	1·004657
Ag + Cu [4])	$V_t = V_0 (1 + 10^{-5}\ 0{\cdot}4884\ t + 10^{-6}\ 0{\cdot}0552\ t^2)$	1·005436
Ag + Cu [5])	$V_t = V_0 (1 + 10^{-4}\ 0{\cdot}4413\ t + 10^{-6}\ 0{\cdot}1300\ t^2)$	1·005713

[1]) Mit 71 Proc. Kupfer. — [2]) Mit 66·6 Proc. Silber. — [3]) Mit 66·6 Proc. Gold. — [4]) Mit 36·1 Proc. Silber. — [5]) Mit 71·69 Proc. Silber.

Nach den Untersuchungen von Matthiessen ist das Volum, welches [ei]ne Legirung zwischen 0 bis 100° hat, nahezu gleich dem Mittel der [V]olume, welche die legirten Metalle für sich bei derselben Temperatur [a]nnehmen, oder in anderen Worten, der Coëfficient für die cubische oder [li]neare Ausdehnung einer Legirung durch Wärme zwischen 0° bis 100° [is]t gleich dem Mittel der Ausdehnungscoëfficienten, welches aus den resp. [V]olumen der componirten Metalle abgeleitet wird.

Nachstehende Zusammenstellung enthält die *Werthe für die Wärme-[a]usdehnung verschiedener fester Körper und verschiedener Sorten desselben Körpers* nach den hauptsächlichsten Messungen der überschriebenen Beob-[a]chter. Dieselbe ist entnommen Ad. Wüllner's *Lehrbuch der Experimentalphysik*, [dr]itte Ausgabe, 1871, 3, 40.

Lineare Ausdehnungscoëfficienten fester Körper von 0 bis 100°.

Nach Lavoisier und La Place (*Gilb.* 58).

[E]ngl. Flint*glas*	0·00081166	Gold ausgeglüht	0·00151361
[F]ranz. Glas mit Blei	0·00087199	*Kupfer*	0·00171733
[Sp]iegelglas von St. Gobain	0·00089089	*Messing*	0·00187821
[Gla]sröhren ohne Blei	0·00089694	Cupellen-*Silber*	0·00190974
[Ni]chtgehärteter *Stahl*	0·00107915	Silber von der Pariser Probe	0·00190868
[Ge]härteter Stahl, gelber, angelassen bei 65°	0·00123956	Malacca-*Zinn*	0·00193765
[W]eiches *Eisen*, geschmiedet	0·00122045	Englisches Zinn	0·00217298
[W]eicher *Eisendraht*	0·00123504	*Blei*	0·00284836
[F]ein *Gold*	0·00146606	*Platin* nach Borda	0·00085655
[Go]ld von der Pariser Münze, nicht ausgeglüht	0·00155155		

Nach Roy (*Gilb.* 58).

[G]las in Röhren	0·00077550	Stahl	0·00114450
[G]las in Stäben	0·00080833	Messing aus Hamburg	0·00185550
[illegible]	0·00111000	Messing, englisches	0·00189296

Nach Troughton (*Gilb.* 58).

[S]*ilber*	0·0020826	*Stahl*	0·0011899
[K]*upfer*	0·0019188	*Platin*	0·0009918
[E]isendraht	0·0014401	*Palladium* (Wollaston)	0·0010000

Nach Dulong und Petit (*Ann. Chim. Phys.* 7).

[P]*latin*, 0° bis 100°	0·0008841	*Glas*, 0° bis 100°	0·0008613
0° bis 300°	0·0026958	0° bis 200°	0·0018115
[K]*upfer*, 0° bis 100°	0·0018115	0° bis 300°	0·0029761
0° bis 300°	0·0055555	*Eisen*, 0° bis 100°	0·0011820
		0° bis 300°	0·0043103

Verschiedene *Glas*sorten nach Regnault (*Ann. Chim. Phys.* [3] 4; *Pogg.* 55).

[W]*eisses Glas*, Röhre	0·0008826	Desgl. Kugel von 32 mm Durchmesser	0·0008036
Desgl. Kugel von 46 mm Durchmesser	0·0008640	*Franz. Glas*, Röhre, schwer schmelzbar	0·0007140
Desgl. Kugel von 33 mm Durchmesser	0·0008346	Desgl. Kugel von 32 mm Durchmesser	0·0007473
[Gr]ünes *Glas*, Röhre	0·0007663	*Krystallglas*, Röhre	0·0007006
Desgl. Kugel von 36 mm Durchmesser	0·0007106	Desgl. Kugel von 39 mm Durchmesser	0·0007766
[Sc]hwed. *Glas*, Röhre	0·0007876		
Desgl. Kugel von 34 mm Durchmesser	0·0008136		

Nach den vorstehenden Versuchsergebnissen von DULONG und PETIT zeigen die betreffenden Körper eine *mit der Temperatur zunehmende Ausdehnung*, entsprechend dem allgemeinen Ergebniß der theoretischen Betrachtung auf S. 346.

Für die mit der Temperatur wachsende *Ausdehnung des ordinären Glases* zwischen 0° und 200° giebt G. RECKNAGEL (*Pogg.* 1864, 123, 135) folgende Werthe:

Temeratur des Luftthermometers.	Mittlerer Ausdehnungs-coëfficient.	Temperatur des Luftthermometers.	Mittlerer Ausdehnungs-coëfficient.
10°	0·00002554	110°	0·00002784
20°	2577	120°	2807
30°	2600	130°	2830
40°	2623	140°	2853
50°	2646	150°	2877
60°	2669	160°	2900
70°	2692	170°	2923
80°	2715	180°	2946
90°	2738	190°	2969
100°	2761	200°	2992.

Nach Untersuchungen von FIZEAU (*l'Institut* 1874, [2] 142) unterliegt der *Ausdehnungscoëfficient* der Körper beträchtlichen Aenderungen je nach dem physikalischen Zustand derselben. *Pressen und Härten vermehrt* seinen Betrag, *Dehnung vermindert* ihn.

Den *Einfluß der Spannung auf die Wärmeausdehnung* von Metalldrähten hat G. R. DAHLANDER (*Pogg.* 1872, 145, 147; *J. B.* 1872, 59) untersucht für Kupfer, Messing, Neusilber, Eisen und Stahl. Es wächst die Ausdehnung mit der Spannung, wie folgende Beispiele zeigen:

Messingdraht von 0·705 mm Durchmesser.

Spannung in Kilogrammen.	Ausdehnungscoëfficient zwischen 15 und 100°.
0·772	0·000018579
1·420	0·000016646
1·917	0·000018836
2·396	0·000018889
2·875	0·000018986
3·833	0·000019107
4·732	0·000019144
6·250	0·000019255

Neusilberdraht von 0·614 mm Durchmesser.

Spannung in Kilogrammen.	Ausdehnungscoëfficient zwischen 15 und 100°.
1·250	0·000017011
3·750	0·000017311
5·000	0·000017395
6·250	0·000017452
7·500	0·000017913

Dieser Zuwachs des Ausdehnungscoëfficienten von Metalldrähten durch deren Spannung innerhalb der Elasticitätsgrenze beruht, wie DAHLANDER nachweist, auf einer secundären Erscheinung, indem er ausschliessend oder wenigstens zum allergrößten Theil herrührt von der Veränderung des Elasticitätscoëfficienten mit der Temperatur (vergl. S. 344).

H. KOPP (*Ann. Pharm.* 93, 129; *J. B.* 1855, 39) hat die Ausdehnung einiger fester Körper bis zu ihrem Schmelzpunkt, ihre Volumänderung beim Schmelzen und die Ausdehnung der geschmolzenen Körper bei weiterer Temperaturerhöhung untersucht. Hiernach ist es ein verhältnißmäßig seltener Fall, daß ein fester Körper noch in der Nähe seines Schmelzpunkts denselben

Ausdehnungscoëfficienten zeigt, wie in größerem Abstand von demselben; *gewöhnlich wächst der Ausdehnungscoëfficient in der Nähe des Schmelzpunkts rasch.* Unter den im Folgenden genannten Substanzen ist es nur der *Phosphor* und, nach den von anderen Forschern früher ausgeführten Bestimmungen, das *Eis*, bei welchen der Ausdehnungscoëfficient in der Nähe des Schmelzpunktes nicht merklich wächst. – Die Volumvergrößerung eines geschmolzenen Körpers im Vergleich mit der Raumerfüllung desselben Körpers bei niedrigeren Temperaturen rührt meistens her von der starken Ausdehnung, welche der Körper schon im festen Zustand in der Nähe des Schmelzpunktes erleidet, und von der plötzlichen Ausdehnung im Moment des Schmelzens. Bei einigen Körpern kommt nur die eine dieser Ausdehnungen vorzugsweise in Betracht; so z. B. bei dem Phosphor nur die plötzliche im Moment des Schmelzens, während bei dem *Wachs* das Volum sich im Moment des Schmelzens nur wenig, aber bei den Temperaturen dicht unter dem Schmelzpunkt sehr stark vergrößert.

Für die einzelnen Substanzen ergaben sich die folgenden Resultate. V ist das Volum, dasjenige des festen Körpers bei $0^0 = 1$ gesetzt; $\mathfrak{V}$ ist das Volum des flüssigen Körpers, dasjenige bei der Schmelztemperatur $= 1$ gesetzt; t ist die Temperatur über 0^0, δ bedeutet die Anzahl der Grade über dem Schmelzpunkt; die Ausdehnungscoëfficienten für den flüssigen Zustand gelten nur für Temperaturen, welche etwa 10 bis 20° über dem Schmelzpunkt liegen. Die angegebenen spec. Gewichte beziehen sich auf Wasser von derselben Temperatur als Einheit.

Phosphor, gelbe Modification vom spec. Gew. 1·826 bei 10°, dehnt sich gleichförmig aus bis zum Schmelzpunkt 44°, wo sein Volum 1·017 von dem bei 0° ist und zeigt dann im Moment des Schmelzens eine plötzliche 3·4 Proc. betragende Volumvergrößerung, so daß das Volum bei 44° dann 1·052 ist. Es ergab sich

fest: $V = 1 + 0{\cdot}000383\ t.$

flüssig: $V = 105173 + 0{\cdot}000532\ \delta$, oder $\mathfrak{V} = 1 + 0{\cdot}000506\ \delta.$

Wachs, gebleichtes Bienenwachs vom spec. Gew. 0·976 bei 10°, dehnt sich in der Nähe des Schmelzpunkts 64° sehr rasch zunehmend aus, im Moment des Schmelzens selbst nur wenig, nämlich um 0·4 Proc. Volum bei $0^0 = 1$, bei $50^0 = 1{\cdot}068$, bei $60^0 = 1{\cdot}128$, bei $64^0 = 1.161$ und wird durch Schmelzen bei letzterer Temperatur zu 1·166.

fest: $V = 1 + 0\ 001070 t - 0.000055801 t^2 + 0.0000012237 t^3;$

flüssig: $V = 1{\cdot}1656 + 0{\cdot}001009\,\delta$ oder $\mathfrak{V} \doteq 1 + 0{\cdot}000866\,\delta.$

Stearinsäure, deren spec. Gew. bei 9 bis 11° dem des Wassers gleich ist, dehnt sich vor dem Schmelzen weniger aus als Wachs, aber im Moment des Schmelzens bei 70° sehr stark, nämlich um 11·0 Proc. Volum bei $0^0 = 1$, bei $50^0 = 1{\cdot}038$, bei $60^0 = 1{\cdot}054$, bei $70^0 = 1.079$ und wird durch Schmelzen bei letzterer Temperatur zu 1·198.

fest: $V = 1 + 0{\cdot}0013490\ t - 0{\cdot}000034007\ t^2 + 0{\cdot}00000044180\ t^2;$

flüssig: $V = 1{\cdot}1980 + 0{\cdot}001009\ \delta$, oder $\mathfrak{V} = 1 + 0{\cdot}000842\ \delta.$

Unreine, ölsäurehaltige, bei 58° schmelzende Stearinsäure dehnt sich in der Nähe ihres Schmelzpunkts etwas stärker aus als reine bei denselben Temperaturen.

Schwefel, natürlich vorkommende rhombische Modification vom spec. Gew. 2·069, dehnt sich ungleichförmig aus, in der Nähe des Schmelzpunkts 115° rasch zunehmend; Volum bei $0^0 = 1$, bei $50^0 = 1.010$, bei $100^0 = 1.037$, bei $115^0 = 1.096$. Im Moment des Schmelzens vergrößert sich das Volum um 5·0 Proc. und beträgt dann 1·150.

fest: $\begin{cases} V = 1 + 0{\cdot}00010458\, t + 0{\cdot}0000026588\, t^2 - 0{\cdot}000000014673 t^3 \text{ (für } t = 0 \text{ bis } 90^0); \\ V = 1{\cdot}01737 - 0{\cdot}0008526\ d + 0{\cdot}000080157\ d^2, \text{ (für } d^0 \text{ über } 78^0). \end{cases}$

flüssig: $V = 1{\cdot}1504 + 0{\cdot}000527\ \delta$, oder $\mathfrak{V} = 1 + 0{\cdot}000458\ \delta.$

Aus 1·1 Volum *Eis* entsteht 1 Vol. Wasser bei 0°, das sich beim Erwärmen bis zu 4° zusammenzieht und hier 0·99988 Vol. erfüllt, bei

weiterem Erwärmen aber sich ausdehnt, so daß sein Volum bei 100° = 1·043 ist.

Wasserhaltige Salze hingegen dehnen sich im Moment des Schmelzens aus.

Chlorcalcium $CaCl^2,6H^2O$, vom Schmelzpunct 29° und spec. Gew. 1·612 bei 10° nach dem Schmelzen und Wiedererstarren, vergrößert im Moment des Schmelzens bei 29° sein Volum um 9·6 Proc. Vol. bei 0° = 1, bei 20° = 1·007, bei 29° = 1·020 und wird durch Schmelzen bei letzterer Temperatur zu 1·118.

fest: $V = 1 + 0{\cdot}0006451\,t - 0{\cdot}00005377\,t^2 + 0{\cdot}000001906\,t^3$;
flüssig: $V = 1{\cdot}1184 + 0{\cdot}000490\,\delta$, oder $\mathfrak{V} = 1 + 0{\cdot}000438\,\delta$.

Phosphorsaures Natron, $Na^2HPO^4, 12H^2O$, vom Schmelzpunct 35° und spec. Gew. 1·586 bei 8° nach dem Schmelzen und Wiedererstarren, vergrößert im Moment des Schmelzens bei 35° sein Volum um 5·1 Proc. Vol. bei 0° = 1, bei 20° = 1·001, bei 35° = 1·005 und wird durch Schmelzen bei letzterer Temperatur zu 1·056.

fest: $V = 1 + 0{\cdot}000083089\,t - 0{\cdot}0000047099\,t^2 + 0{\cdot}00000017974\,t^3$;
flüssig: $V = 1{\cdot}0559 + 0{\cdot}000459\,\delta$, oder $\mathfrak{V} = 1 + 0{\cdot}000435\,\delta$.

Unterschwefligsaures Natron, $Na^2S^2O^3,5H^2O$, vom Schmelzpunct 45° und spec. Gew. 1·736 bei 10° nach dem Schmelzen und Wiedererstarren, erleidet im Moment des Schmelzens eine Volumvergrößerung von 5·1 Proc. Vol. bei 0° = 1, bei 20° = 1·002, bei 45° = 1·007 und wird durch Schmelzen bei letzterer Temperatur zu 1·058.

fest: $V = 1 + 0{\cdot}00013241\,t - 0{\cdot}0000035618\,t^2 + 0{\cdot}000000088615\,t^3$;
flüssig: $V = 1{\cdot}0581 + 0{\cdot}000453\,\delta$, oder $\mathfrak{V} = 1 + 0{\cdot}000428\,\delta$.

Rose's *leichtflüssige Metalllegirung*, aus 2 Th. Wismuth, 1 Th. Zinn und 1 Th. Blei bestehend, von spec. Gew. 8·906 bei 10°, dehnt sich beim Erwärmen von 0° auf 59° im Verhältniß von 1 zu 1·0027 aus, zieht sich aber bei weiterem Erwärmen zusammen, so daß das Volum bei 82° dem bei 0° wieder gleich ist und bei 95° vor dem Schmelzen nur 0·9947 beträgt; sie dehnt sich dann beim Schmelzen zwischen 95 und 98° um 1·55 Proc., so daß das Volum für letztere Temperatur zu 1·0101 wird.

fest: $V = 1 + 0{\cdot}000067847t - 0{\cdot}0000018158t^2 + 0{\cdot}000000055307t^3 - 0{\cdot}0000000005256t^4$;
flüssig: $V = 1{\cdot}01014 + 0{\cdot}000448\,\delta$, (für δ^0 über 98°).

Nach Versuchen von Billet (*J. B.* 1855, 46) hat *Jod* den mittleren Ausdehnungscoëfficienten für 1° für den festen Zustand 0·000235, für den flüssigen Zustand 0·000856, und für den Moment des Schmelzens den Ausdehnungscoëfficienten 0·1682. — Nach Billet zeigen auch *Brom, Kalium, Natrium, Blei, Wismuth, Zinn* und *Quecksilber* Ausdehnung bei dem Uebergang aus dem flüssigen in den festen Zustand.

Neuerdings hat F. Kohlrausch (*Pogg.* 1873, 149, 577) beobachtet, daß das *Hartgummi* (Kammmasse, Ebolit) eine sehr bedeutende Wärmeausdehnung besitzt. Es fand sich nämlich der

Ausdehnungscoëfficient des Hartgummi's für 1°
0·0000770 gemessen zwischen 16·7° und 25·3,
0·0000842 „ „ 25·3° „ 35·4°.

Es ist also auch das Wachsthum der Ausdehnung mit der Temperatur sehr bedeutend.

Bei dieser Gelegenheit hat Kohlrausch die Vermuthung ausgesprochen, daß analog der elastischen Formänderung auch die *Wärmeausdehnung nicht momentan* stattfinde, sondern nach der Temperaturänderung sich, allmählich schwächer werdend, fortsetze. Einige Beobachtungen von A. Matthiessen (*Pogg.* 128, 521) an Glasstäben scheinen schon darauf hinzudeuten, vermuthlich aber trete an organischen Substanzen, wie die elastische Nachwirkung, so auch die Wärmenachwirkung in höherem Grade auf.

Die *Ausdehnungswärme fester Körper*, d. h. die beim Erwärmen ausschließlich zur Volumvergrößerung aufgewendete Wärme, hat H. Buff

(*Pogg.* 1872, 145, 626; *J. B.* 1872, 58) abgeleitet, von der in ihrer wahrscheinlichen Richtigkeit näher begründeten Annahme ausgehend, daß der räumliche und lineare Dehnungsquotient α einander gleich sind (vergl. S. 345). Die einer bestimmten Dehnung der Volumeinheit durch Zug hinsichtlich der Ausdehnung gleichwerthige Temperaturerhöhung eines Körpers von dem Wärmeausdehnungsquotienten β ist $\frac{\alpha}{\beta}$. Für die Volumvergrößerung ist in beiden Fällen, sowohl bei der Dehnung wie bei der Erwärmung, eine gleiche Arbeitsleistung erforderlich. Dieselbe läßt sich aus der Dehnung durch Zug, oder Verdichtung durch Druck, ableiten und in Form der ihr äquivalenten Wärmemenge vergleichen mit der ganzen bei der stattgefundenen Temperaturerhöhung aufgenommenen Wärme, welch letztere sich darstellt als das Product der spec. Wärme s, des Gewichts der Volumeinheit δ und der Temperaturerhöhung $\frac{\alpha}{\beta}$, mithin als $\frac{\delta s \alpha}{\beta}$. Sie ist in nachfolgender Zusammenstellung unter λ als die durch den Verbrauch für Ausdehnung latent gewordene Wärme in Zehntausendsteln dieser Gesammtwärmeaufnahme aufgeführt.

	α	β	δ	s	λ
Eisen	0·0000481	0·0000350	7·757	0·1098	0·980
Kupfer	0·0000951	0·0000515	8·936	0·0949	1·446
Silber	0·0001401	0·0000573	10·301	0·0577	2·378
Gold	0·0001791	0·0000466	18·035	0·0324	1·899
Platin	0·0000628	0·0000265	21·166	0.0324	0·920
Blei	0·0005634	0·0000854	11·165	0·0314	5·800
Glas	0·0001451	0·0000262	2·446	0·1770	1·441
Wasser bei 16°	0·0045854	0·0001600	0·999	1·0000	3·810

Es beträgt demnach die für die Ausdehnungsarbeit aufgewandte Wärmemenge nur einen sehr kleinen Bruchtheil des gesammten Wärmeaufwandes. Hieraus erklärt sich die seither durch Verdichtung nicht gelungene Temperaturerhöhung fester Körper sowie der geringe Einfluß der gebundenen Dehnungswärme auf die Wärmecapacität, welche die S. 39 ff. erörterten Beziehungen zur atomistischen Zusammensetzung zeigt.

Dichte fester Körper.

Zwischen dem *specifischen Gewicht* und der *Zusammensetzung* fester Körper zeigen sich nach H. Kopp (*Lehrb. der physikalischen und theoretischen Chemie von* H. Buff, H. Kopp und F. Zamminer 1863, 179 bis 188) keine durchgreifenden Gesetzmäßigkeiten, sondern nur bei verschiedenen Körpergruppen einige annähernde Regelmäßigkeiten. Die Volume der durch

die Atomgewichte ausgedrückten Mengen der Elemente, die *Atomvolume* im festen Zustande, welche man durch Division des Atomgewichts durch das spec. Gewicht erhält, sind sehr ungleich und nur für einige Gruppen von Elementen ergiebt sich annähernde Gleichheit. Es sind dies namentlich solche, welche isomorph sind wie Gold und Silber, oder welche als entsprechende Elemente in isomorphe Verbindungen eingehen:

Elemente.	Atomgewicht.	Specifisches Gewicht.	Atomvolum.
Eisen	56	7·80	7·2
Kobalt	59	8·51	7·0
Kupfer	63·5	8·93	7·2
Mangan	55	8·01	6·8
Nickel	59	8·82	6·8
Iridium	198	21·80	9·0
Palladium	106	11·80	9·2
Platin	197	21·53	9·2
Rhodium	104	11·2	9·4
Gold	197	19·34	20·4
Silber	108	10·57	20·4
Selen	79	4·8 (Krystall)	16·6
Schwefel	32	2·0	16·0
Cadmium	112	8·60	13·0
Zinn	118	7·30	16·2
Blei	207	11·33	18·2
Arsen	75	5·63	13·3
Antimon	122	6·72	18·2
Natrium	23	0·97	23·7
Jod	127	4·95	25·7
Kalium	39·1	0·86	45·5

Verbindungen von ähnlicher atomistischer Zusammensetzung und gleicher Krystallform besitzen im Allgemeinen sehr nahe dasselbe *Molekularvolum*, welches sich durch Division des Molekulargewichts durch das spec. Gewicht ergiebt:

Verbindungen.	Molekulargewicht.	Spec. Gewicht.	Molekularvolum.	
MgO,Al^2O^3	142·8	3.45	41·4	reguläre Krystallform.
ZnO,Al^2O^3	183·8	4·58	40·2	
MnO,Cr^2O^3	223·8	4·87	46·4	
ZnO,Cr^2O^3	233·8	5·31	44·4	
ZnO,Fe^2O^3	241	5·13	47·0	
FeO,Fe^2O^3	232·0	5·09	45·6	
$MgSO^4,7H^2O$	246	1·751	140·4	gleiche rhomb. Krystallform.
$ZnSO^4,7H^2O$	287	2·036	141	

Bei mehreren isomorphen Verbindungen sind die Molekularvolume um so annähernder gleich groß, je größer die Uebereinstimmung in der Größe der entsprechenden Flächenwinkel ist:

Verbindungen.	Molekulargewicht.	Specif. Gewicht.	Molekularvolum.	$\infty P : \infty P$	$\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$	
$BaCO^3$	197	4·30	45·8	61°30′	73°6′	rhomb. Krystallform.
$SrCO^3$	147·6	3·60	41·0	62°44′	71°48′	
$PbCO^3$	267	6·47	41·2	62°46′	71°47′	
$CaCO^3$	100	2·93	34·2	63°44′	71°33′	

Verbindungen.	Molekulargewicht.	Specif. Gewicht.	Molekularvolum.	R : R	
$ZnCO^3$	125	4·40	28·4	107°40′	Rhomboëdrische Krystallform.
$MgCO^3$	84	2·94	28·6	107°25′	
$FeCO^3$	116	3·76	30·8	107°0′	
$MnCO^3$	115	3·74	30·8	106°51′	
$CaCO^3$	100	2·72	36·8	105°5′	

Ferner zeigt sich in vielen Fällen, wenn auch mit nicht seltenen Ausnahmen, die Regelmäßigkeit, daß man bei analogen Verbindungen durch Abzug der Atomvolume der entsprechenden Bestandtheile von den Molekularvolumen der Verbindungen gleiche Differenzen für die gemeinsamen Bestandtheile erhält:

Formel.	Unterschied.	Molekular- u. Atomgewicht.	Unterschied.	Specif. Gewicht.	Molekular- u. Atomvolum.	Unterschied.
$Pb(NO^3)^2$ Pb	$(NO^3)^2$	331 207	124	4·40 11·33	75·2 18·2	57·0
$2(AgNO^3)$ 2Ag	$(NO^3)^2$	2·170 2·108	124	4·37 10·57	77·8 20·4	57·4
PbO Pb	O	223 207	16	9·36 11·33	23·8 18·2	5·6
CuO Cu	O	79·5 63·5	16	6·43 8·93	12·4 7·2	5·2
ZnO Zn	O	81 65	16	5·65 7·13	14·4 9·2	5·2
Fe^2O^3 Fe^2	3O	160 112	3·16	5·22 7·30	30·6 14·4	16·2 = 3.5·4
Cu^2O Cu^2	O	143 127	16	5·75 8·98	24·8 14·4	10·4
SnO^2 Sn	2O	150 118	2·16	6·96 7·30	21·4 16·2	5·2 = 2.2·6

Setzt man für die Metalle in den vorstehenden Oxyden dasselbe Atomvolum voraus wie im freien Zustande, so erhält man für das *Atomvolum des Sauerstoffs* in den verschiedenen Oxyden die Werthe 2·6, 5·2, 10·4. Das einfache Verhältniß 1:2:4 zwischen diesen Zahlen findet sich in anderen ähnlichen Fällen nicht wieder. Für mehrere Leichtmetalle kann sogar das Atomvolum des Metalls größer sein als das Molekularvolum einer dasselbe enthaltenden Verbindung; so ist das Molekularvolum von K^2SO^4 = 66·2, dagegen das Volum der beiden darin enthaltenen Kaliumatome im freien Zustande = 2.45·5 = 91.

Es sind also die Beziehungen zwischen den Molekularvolumen fester Verbindungen und den Atomvolumen der Bestandtheile in jeder Hinsicht noch schwankend, theilweise vielleicht deßhalb, weil die Volume der Verbindungen wie diejenigen der Elemente sich mit der Temperatur ändern und man dieselben noch nicht für wirklich vergleichbare Temperaturen bestimmt hat. Als eine häufig zutreffende Regelmäßigkeit stellt sich nur der Satz heraus, daß die Volume analoger Verbindungen oft um gleichviel größer sind als die Volume der entsprechenden Bestandtheile.

Die *Molekularvolume isomorpher Körper* hat A. SCHRAUF (*Pogg.* 134, 417; *J. B.* 1868, 3) mit dem Volum der krystallographischen Grundgestalt, mit dem *Krystallvolum* verglichen. Letzteres wird annähernd in der Weise berechnet, daß man die isomorphe Grundgestalt als Ellipsoïd mit den betreffenden Axen a, b, c annimmt, wodurch KrV = $^4/_3\, \pi$ abc wird.

Der constante Factor $^4/_3\,\pi$ kann vernachlässigt werden, da es sich nur um relative Werthe handelt. Es ergeben sich folgende zwei Sätze: 1) Während die Differenzen der Winkel und specifischen Volume von Stoff zu Stoff in isomorphen Reihen auch entgegengesetzte Vorzeichen haben können, bilden hingegen die Krystallvolume und specifischen Volume gleichmäßig zu- oder abnehmende parallel laufende Reihen für krystallographisch und chemisch isomorphe Reihen. 2) Für bloß krystallographisch isomorphe Körper ohne chemische Verwandtschaft sind wohl die spec. und die Krystallvolume nahe gleich, jedoch die gesetzmäßige Identität der Vorzeichen der Differenzen scheint hier zu fehlen.

Die *Dichten verschiedener Körper* sind bei anderen Gelegenheiten hier und da aufgeführt, so S. 357 die Dichten einiger Elemente und Verbindungen bei verschiedenen Temperaturen, S. 341 die specifischen Gewichte einiger Metalle, die spec. Gewichte vieler Salze bei Lösungen und Wärmewirkungen beim Lösen fester Körper u. a. a. O.

Nachfolgende Zusammenstellung der *Dichte der Elemente* im festen Zustande *und ihrer Oxyde* hat H. Ludwig (*Deutsche Ges. Ber.* 1871, 539) gegeben.

I. Leichtelemente.

	Spec. Gew.
1) Wasserstoff, fester, Hydrogenium	0·733 (Th. Graham).
Wasser, flüssiges	1·000
„ festes	0·91674 (Bunsen).
2) Silicium	2·49 bei 10° C. (Fr. Woehler).
Kieselerde	2·652 bei 4° C. (Dumas u. Lecoyer).

Beide geben Oxyde ohne jede saure, noch alkalische Reaction, sie schließen sich darin den Erdmetallen an.

3) Kalium	0·865 (Gay-Lussac u. Thénard).
Kali	2·656 (Karsten).
4) Natrium	0·97223 (Gay-Lussac u. Thénard).
	0·985 (H. Schröder; *Jahresb. f.* 1859. S. 12).
Natron	2·805 (Karsten).
5) Rubidium	1·516 (Bunsen).
Rubidion	?
6) Cäsium und Cäsion	?
7) Lithium	0·594 (Bunsen).
Lithion	?
8) Calcium	1·578 (Bunsen u. Matthiessen).
	1·55 (Liès-Bodart u. Jobin).
Kalk	3·08 bei 4° C. im Vacuum (Dumas u. Lecoyer).
9) Strontium	2·542 (Bunsen).
Strontian	3·932 (Bunsen).
10) Baryum	4·0 (oder etwas mehr) (Clarke, *L. Gmelin's Handb.* II. 1853. S. 125).
Baryt	4·7322 (ungefähr) (Karsten, *a. a. O.* S. 126).
11) Magnesium	1·743 bei + 5° C. (Bunsen).
	1·75 (Caron u. Deville, *Ann. Chim. Phys.*, mars 1857).
. . . .	1·870 (Fr. Wöhler).
Magnesia	3·200 (Karsten).
Periklas	3.75
12) Beryllium	2·1 (Henry Debray, *Ann. Chim. Phys.* [III.] 44, 10; Mai 1855).

	Spec. Gew.
Beryllerde	2·967 (*L. Gmelin's Handb.*, 5. Aufl. II. 267; nach ECKEBERG).
„	3·07 (GEUTHER's *Lehrb. der Chem.*).
13) **Aluminium**	2·670 (WÖHLER).
Thonerde (künstl.) . . .	4·152 bei 4° C. im Vacuum (DUMAS u. LECOYER).
Rubin	3·531 (BRISSON).
Saphir	3·562 (MUSCHENBROEK).
Korund	3·944 (MOHS).
„	4·009 (BREITHAUPT).
14) **Zirkonium**	4·15 (TROOST, *Jahresb.* 1865, 183).
Zirkonerde	4·35 (L. GMELIN's *Handb.* II. 1853, 310).
„	5·45 (R. HERMANN, *Jahresb.* 1866, 191).
15) **Yttrium**	?
Yttererde	4·842 (ECKEBERG, *Gmelin's Handb.* 1853. II. 257).
16) **Erbium**	?
Erbinerde	?
17) **Cerium**	5·5 bei 12° C. (WOEHLER, *Ann. Chim. Phys.* 144, 251).
Ceroxydoxydul	6·93 bis 7·09 bei 15° C. (NORDENSKJÖLD, *Jahresb.* 1861, 184).
18) **Lanthan**	?
Lanthanoxyd	5·94 (R. HERMANN, *Jahresb.* 1861, S. 192 u. 195).
19) **Didym**	?
Didymoxyd	6·64 (R. HERMANN, *a. a. O.*).
„	5·825 bei 14° C. (NORDENSKJÖLD, *a. a. O.* 197).
20) **Thorium**	7·657 bis 7·795 (CHYDENIUS, *Jahresb.* 1863, 194).
Thorerde	9·7 (CHYDENIUS u. NORDENSKJÖLD, *Jahresb. f.* 1860, 134).
„	9·077 bis 9,20 (CHYDENIUS, *Jahrsb. f.* 1863, 194)

Die letzten Zahlen (für Cerium und Thorium 5·5 und 7·795) zeigen, daß die willkürlich angenommene Grenze der Leicht- und Schwermetalle, nämlich eine Dichtigkeit über 5·0, nicht mehr zutrifft.

II. Schwerelemente.

	Spec. Gew.
1) **Sauerstoff.**	Noch nicht im festen Zustande bekannt.
2) **Fluor.**	„ „ „ „ „ „
3) **Chlor.**	„ „ „ „ „ „

(tropfbarflüssiges 1·38). *)

Ueberchlorsäurehydrat $HClO^4$ 1·782 bei 15°,5 (GEUTHER's *Lehrbuch der Chemie*, 1869, 145).

Ueberchlorsäurehydrat $HClO^4,H^2O$ 1·811 bei 50° (ebend.).

4) **Brom**, tropfbarflüssiges . . .	2·97 bis 2·99.
Bromsäure u. Unterbromsäure	?
5) **Jod**, festes, ...	4·948 bei 17° C. (GAY-LUSSAC).
Jodsäure	4·250 (FILHOL).
6) **Selen**	4·32 (BERZELIUS).
amorphes	4·245 bis 4·286 (SCHAFFGOTSCH).
krystallisirtes	4·796 bis 4·805 (Derselbe).
„	4·808 bei 15° C. (HITTORF).
Selensäurehydrat H^2SeO^4 .	2·625 (auf 285° abgedampfte Säure. L. GMELIN, V. Aufl. I., 682).

*) Tropfbarflüssige unterchlorige Säure, schwerer als Wasser (PELOUZE). Tropfbare Unterchlorsäure von ungefähr 1·5 specifischem Gewicht (NIEMANN).

Spec. Gew.

7) Schwefel, natürlicher, in Rhombenoktaëdern krystallisirender 2·045 (L. Gmelin's *Handb.*).
1- u. 2-gliedriger . . . . . 1·982 (Marchand u. Scheerer).
amorpher . . . . 1·957 (Dieselben).
Schwefelsäureanhydrid . . 1·97 bei 20° C. (Bussy).
Schweflige Säure, tropfbar-flüssige . . . . 1·45 (Bussy).

8) Stickstoff. Noch nicht im festen Zustande bekannt.
Untersalpetersäure . . . . 1·45
Salpetersäurehydrat, stärkst. 1·552 bei 20° C. (Millon).
Ammoniak bei 0° unter 6½ At. Druck 0·6234; bei — 80° C. krystallinisch erstarrend (Geuther's *Lehrb.* 91).

9) Phosphor, gewöhnlicher . . 1·840 (Schrötter).
rother . . . . 2·106 (Schrötter).
Phosphorsäuretrihydrat . . 1·88 bei 15° C. (H. Schiff).

10) Bor, diamantartiges . . . . . . 2·68 (Wöhler u. H. St. Claire Deville).
Borsäure . . . . 1·83 bei 4° C. im Vacuum (Dumas u. Lecomte).

11) Kohlenstoff. Diamant . . 3·5
Natürlicher Graphit . . . 2·273 (Regnault).
Gereinigter Graphit . . . 2·14 (N. v. Fuchs).
" " . . . . 1·802 bis 1·844 bei 20° C. (Loewe).
" " . . . . 2·25 bis 2·26 (Brodie).
Organische Kohle, ungefähr 1·57 (L. Gmelin).
Flüssige Kohlensäure b. 0° C. 0·83 (Thilorier).
" " bei — 20° C. 0·90 (Thilorier).

12) Arsen, krystallisirtes . . . . 5·728 (Bettendorff, *Ann. Chem. Pharm.*, Oct. 1867).
Octaëdrische arsenige Säure 3·7202 (Karsten).
Amorphe arsenige Säure . 3·698 bei 4° C. im Vacuum (Dumas u. Lecomte).
" " " . 3·7026 (Karsten).
Arsensäure . . . . 3·7342 (Derselbe).

13) Tellur . . . . 6·2445 (Berzelius).
" . . . . 6·1379 (Magnus).
Telluroxyd . . . . 5·93 bei 20° C. (Schafarik).

14) Antimon. 6·7006 (Karsten), 6·702 (Brisson), 6·712 (Hatchett), 6·713 bei 14° C. (Matthiessen 1860), 6·715 bei 16° C. (Marchand u. Scheerer), 6·723 (Böckmann), 6·860 (Bergmann), 6·697 im Vacuum, Wasser bei 3°,9 = 1·000 (H. Schröder, *Jahresber.* 1859, S. 12).
Nadelförmiges Antimonoxyd 5·778 (Boullay).
Antimonsäure . . . . . . 6·525 (Derselbe).
Antimonige Säure . . . . 6·6592 (Karsten).

15) Vanad . . . . 5·5 bei 15° C. (Roscoë, *Ann. Chim. Phys.* Suppl. VII., 85).
Vanadoxydul . . . . . . 4·72 bei 16° C. (Schafarik, 1863).
Vanadsäure . . . . 3·472 bis 3·510 (Derselbe 1858).
" . . . . 3·56 bei 20° C. (Ders., *Jahresber.* 1863, 1…).

16) Chrom . . . . 6·81 bei 25° C. (Woehler).
Chromoxyd . . . . 5·01 (H. Schröder, 1859).
" . . . . 5·21 (Woehler).
Chromsäure . . . . 2·819 bei 20° C. (Schafarik).

17) Zink . . . . 6·915 (Karsten).
Zinkoxyd . . . . 5·734 (Derselbe).

18) Zinn . . . . 7·291 (Derselbe).
" . . . . 7·294 bei 13° C. (Matthiessen).
Zinnoxyd . . . . 6·96 (Mohs).
" . . . . 6·712 (Joule u. Playfair).

19) Titan . . . . ?

	Spec. Gew.
Rutil (Titanschörl) . . .	4·249 (Mohs).
Anatas	3·826 (Derselbe).
Brookit	4·167 bis 4·165 (L. Gmelin's *Handb.*).
Künstliche Titansäure . .	3·9311 (H. Rose).
Künstlicher Brookit . . .	4·1 (Hautefeuille, *Jahresb.* 1864, 214).
Künstlicher Anatas . . .	3·7 bis 3·9 (Derselbe, *a. a. O.*).
20) Niob. Metall, worin noch 0·9% Wasserstoff	7·37 (Marignac).
Niob	6·27 bis 6·67 (H. Rose, *Jahresb.* 1858, 152).
Krystallisirte Niobsäure .	5·254 bis 5·262 (L. Gmelin's *Handb.*).
Amorphe Niobsäure . . .	4·664 bis 4·763 (L. Gmelin's *Handb.*).
21) Mangan	7·138 bis 7·206 (Brunner).
Manganoxydoxydul . . .	4·325 bei 3°,9 (Joule u. Playfair).
Manganhyperoxyd . . .	4·94 L. Gmelin's *Handb.*).
22) Eisen	7·79 (Karsten).
Eisenhammerschlag . . .	5·48 (P. Boullay).
Magneteisen	5·094 (L. Gmelin's *Handb.*).
Eisenglanz	5·251 (Mohs).
23) Kobalt	8·513 (Berzelius).
„	8·132 bis 9·495, im Mittel 8·957 (Rammelsberg).
Kobaltoxydoxydul . . .	5·833 bis 6·296, im Mittel 6·073 (Derselbe).
24) Nickel	8·637 (Brunner).
„	8·82 (Tupputi).
„	8·900 (H. Schröder, 1859), wenn Wasser bei 3°,9 = 1·000 und das Metall auf d. Vacuum reducirt.
Nickeloxydul, kryst. . . .	6·605 (Genth, *L. Gmelin's Handb.* III., 339).
25) Molybdän	8·62 (Bucholz).
Molybdänoxyd	5·66 (Derselbe).
Molybdänsäure	4·39 bei 22° C. (Schafarik).
26) Kadmium	8·54 bis 8·57 (geschmolzen).
„ gehämmertes . . .	8·667 (H. Schröder, 1859).
„ „ . . .	8·636 (Karsten).
„ „ . . .	8·655 bei 11° C. (Matthiessen, 1860).
Kadmiumoxyd	6·950 (Karsten).
27) Kupfer	8·940 (Marchand u. Scheerer).
„ galvanisch reducirtes .	8·952 (H. Schröder, 1859).
„ gehämmertes	8·958 (Derselbe).
Kupferoxyd	6·4304 (Karsten).
Kupferoxydul	5·749 bei 4° C. im Vacuum (Dumas und Lecoyer).
28) Wismuth	9·80 (Marchand u. Scheerer).
„	9·759 (H. Schröder).
„	9·823 bei 12° C. (Holzmann, *Jahresb.* 1860, 112).
Wismuthoxyd	8·968 (P. Boullay).
29) Silber	10·428 (Karsten).
„	10·468 bei 13° C. (Holzmann).
„ geschmolzen gewesen . .	10·53 } (Gustav Rose, *Jahresb.* 1847/48, 38).
„ zusammengedrücktes . .	10·57 } (Gustav Rose, *Jahresb.* 1847/48, 38).
„ durch Eisenvitriol gefälltes	10·56 bis 10·62 } (Gustav Rose, *Jahresb.* 1847/48, 38).
Silberoxyd	8·256 (Karsten).
30) Blei	11·376 bei 14° C. (Holzmann).
„	11·445 (Karsten).
Gelbes Bleioxyd	9·50 (P. Boullay). *)
„ „	9·363 bei 3°,9 C. (Joule u. Playfair).

*) Bleihyperoxyd, spec. Gew. 9·392 bis 9·448 (BREITHAUPT).

31) Thallium . . . . 11·86 (Crookes).
" . . . . 11·808 bis 11·853 (de la Rive).
" . . . . 11·78 bis 11·9 (Werther).
Thalliumoxyd . . . . . ?
Thalliumtrioxyd . . . . ?
32) Palladium . . . . 11·4 bei 22°,5 C. (Deville u. Debray).
Palladiumoxyd . . . . . ?
33) Ruthenium . . . . 11·4 (Deville u. Debray).
Ruthenoxyd . . . . 7·2 (Dieselben, *Jahresb.* 1859, 236).
34) Rhodium . . . . 12·1 (Deville u. Debray).
Rhodiumoxyd . . . . . ?
35) Quecksilber, flüssiges . . . 13·55 (Regnault).
" " . . . 13·573 bei 15° C. (Holzmann).
Rothes Quecksilberoxyd . 11·29 (Dumas u. Lecoyer).
" " . . 11·136 bei 3°,9 C. (Joule u. Playfair).
36) Wolframium:
das mit Kohle reducirte . . 17·1 bis 17·3 } (F. A. Bernoulli,
das mit Wasserstoffgas reducirte 17·9 bis 18·2 } *Jahresb.* 1860, 152).
Wolframsäure . . . . . . 7·14 (Karsten).
" . . . . . 6·302 bis 6·384 (Nordenskjöld, *Jahresb.* 18[illegible], 214). *)
37) Uranium . . . . 18·33 (Menier).
Uranoxydul . . . . 10·15 (Ebelmen).
Grünes Uranoxydoxydul . 7·31 (Derselbe).
38) Gold . . . . 19·265 bei 13° C. (Matthiessen).
" unter dem Prägstock zusammengedrückt:
19·31 bis 19·34 (G. Rose).
Mit Eisenvitriol gefälltes fein zertheiltes Gold:
19·55 bis 20·72 (G. Rose).
Goldoxydul u. Goldoxyd . ?
39) Osmium . . . . 21·3 bis 21·4 (Deville u. Debray).
Osmiumsäure . . . . . ?
Osmiumoxydul u. Osmiumoxyd . . . . ?
40) Iridium . . . . 21·15 (Deville u. Debray).
Iridiumoxyde . . . . . ?
41) Platin . . . . 21·15 (Deville).
Fein zertheiltes Platin . . 14·89; 16·63; 21; 22; 22·89 bis 26·14 (G. Rose, *Jahresb.* 1847/48, 38).
Iridium-Platin, natürliche Körner 22·6 bis 22·8.

*) Wolframsuboxydul, spec. Gew. 12·1109 (KARSTEN).

Das oben verzeichnete spec. Gewicht des Wasserstoffs im festen Zustande ist von Graham (*Pogg.* 138, 49; *J. B.* 1868, 144) aus der Volum- und Gewichtszunahme des Palladiums, Platins, Golds und Silbers bei der Legirung mit Wasserstoff abgeleitet worden.

Das *spec. Gewicht des Eises* hat R. Bunsen (*Pogg.* 141, 3; *J. B.* 1870, 67) mit größerer Schärfe bestimmt, durch die Volumverminderung eines 0° warmen, völlig luftblasenfreien und an Klarheit und Durchsichtigkeit dem reinsten Krystallglas gleichenden Eiscylinders bei seiner Schmelzung zu Wasser von 0°, in drei Versuchen zu 0·91682, 0·91673, 0·91667, im Mittel zu 0·91674. Zur Ableitung dieser Zahlen aus den Bobachtungen wurde das spec. Gewicht des Wassers von 0° zu 0·99988 und dasjenige des Quecksilbers von 0° zu 13·596 gesetzt. — Die seitherigen Beobachtungen stimmten sehr wenig unter einander überein:

Thomson.	Heinrich.	Osann.	Royer u. Dumas.	Brunner.	Plücker u. Geissler.
0·920	0·905	0·927	0·950	0·918	0·905
		H. Kopp.	Dufour.	Bunsen.	
		0.908	0·914 bis 0·922.	0·91674.	

Wärmeleitung fester Körper.

Die *Wärmeleitung* verschiedener Körper bestimmt sich durch die innere Wärmeleitungsfähigkeit k und durch die äußere Wärmeleitungsfähigkeit h. Hierbei bezeichnet k jene Wärmemenge, welche in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit eines Körpers hindurchgeht, wenn zwei in der Entfernungseinheit von einander befindliche Querschnitte eine constante Temperaturdifferenz von 1° haben. Ferner bedeutet h jene Wärmemenge, welche in der Zeiteinheit durch die Einheit der Oberfläche eines Körpers in das angrenzende Mittel übergeht, wenn der Körper und seine Umgebung eine constante Temperaturdifferenz von 1° haben; dieselbe läßt sich aus der Erkaltungsgeschwindigkeit ableiten.

Eine *Bestimmung des Wärmeleitungsvermögens verschiedener Metalle* ist, nach H. Weber (*Pogg.* 146, 257), wenn man die älteren und unzureichenden Versuche von Péclet (*Ann. Chim. Phys.* [3] 2; *Pogg.* 55) abrechnet, erst in neuerer Zeit namentlich durch F. Neumann (*Ann. Chim. Phys.* [3] 66), durch Angström (*Pogg.* 114, 513; 118, 426; 123, 628) und Forbes (*Phil. Trans. of Edinburgh R. Soc.* 23 u. 24) ausgeführt worden. Die von ihnen gefundenen Werthe zeigen unter einander nicht unbeträchtliche Abweichungen, welche nicht allein auf die Verschiedenheit der angewandten Metallsorten zurückgeführt werden können. Es scheint vielmehr, daß diese Abweichungen der verwickelten Art der Erscheinungen bei Beobachtung des Wärmeleitungsvermögens entstammen. Außerdem kann noch geltend gemacht werden, daß die zur Berechnung der Beobachtungen benutzte Theorie streng genommen eine nur annähernde Geltung habe. In der That nimmt weder die von Fourier (*Ann. Chim. Phys.* 27; *Pogg.* 13) noch die von Poisson (*Théorie mathématique de la chaleur*, Paris 1835) aufgestellte Theorie auf die zur Ausdehnung verbrauchte Wärme und auf die Aenderungen der spec. Wärme und der Dichtigkeit mit der Temperatur Rücksicht. Auch ist die der ganzen Fourier'schen Theorie zu Grunde liegende Annahme in Zweifel gezogen worden, daß nämlich die durch eine im stationären Zustand befindliche Platte in der Zeiteinheit hindurchgehende Wärmemenge blos der Temperaturdifferenz der Grenzflächen proportional sei; wahrscheinlich ist diese Wärmemenge außerdem noch von der absoluten Temperatur der Platte abhängig. Fast noch größere Bedenken können endlich gegen die Anwendung des Newton'schen Abkühlungsgesetzes erhoben werden, wonach die Wärmeabgabe eines Körpers proportional ist der Temperaturdifferenz desselben und der Umgebung. Indessen besitzen die aus genau ausgeführten Beobachtungen abgeleiteten Resultate immerhin eine für viele wichtige Zwecke genügende annähernde Geltung und sind deßhalb in später folgenden Tabellen zusammengestellt.

Durch Ausführung einer von F. Neumann in seinen Vorlesungen angegebenen, in höherem Grade die Einfachheit der Erscheinungen erreichenden Methode hat H. Weber (*Pogg.* 1872, 146, 257 bis 283; *J. B.* 1872, 99) für *Eisen* und für *Neusilber* sowohl das innere (k), wie das äußere (h) Leitungsvermögen in absoluten Werthen bestimmt. Die zu Grunde liegenden Maaßeinheiten sind *Millimeter, Milligramm* und *Secunde*, und demnach ist die *Wärmeeinheit* diejenige Wärmemenge, welche zur Temperaturerhöhung von 1 mg Wasser von 0° auf 1° erfordert wird. Für *Eisen* wurde durch Beobachtungen an einem ausgeglühten Stab als Gesammtmittel gefunden R = 14·85, h = 0·00266 bei einer mittleren Stabtemperatur von 39·23°. Das heißt

also: Wird die eine Grenzfläche einer unendlich großen Eisenplatte von 1mm Dicke auf der Temperatur 39°, die andere auf der Temperatur 38° erhalten, so geben durch 1 qmm Fläche in 1 Secunde 14·85 obiger Wärmeeinheiten von der einen Grenzfläche zur andern über. Wird ferner aus Eisen ein Körper gebildet, dessen Oberfläche die gleiche Beschaffenheit besitzt, wie der angewandte Eisenstab, und wird dieser Körper stets auf der Temperatur 39° erhalten, während die umgebende Luft die Temperatur 38° besitzt, so werden von je 1 qmm Oberfläche in 1 Secunde 0·00266 obiger Wärmeeinheiten an die Umgebung abgegeben. Für einen *berußten Eisenstab* war $k = 14·79$, $h = 0·00328$. Für *Neusilber* wurde durch Beobachtung an einem gezogenen ausgeglühten Stab als Gesammtmittel gefunden $k = 8·108$, $h = 0·00304$ bei einer mittleren Stabtemperatur von 31·25°.

In Betreff der *Abhängigkeit des Wärmeleitungsvermögens von der Temperatur* halten ältere Beobachter zum Theil das Wärmeleitungsvermögen für überhaupt constant. WIEDEMANN u. FRANZ (*Pogg.* 89, 531) scheinen selbst für Kupfer keine, für das ROSE'schen Metall eine geringe Veränderlichkeit mit der Temperatur anzunehmen. ANGSTRÖM (*Pogg.* 118, 429) giebt für Kupfer eine Abnahme der Wärmeleitungsfähigkeit von 15 und 21 Proc. zwischen 0° und 100° also eine Veränderlichkeit an, die nicht den halben, und für Eisen eine, die reichlich den halben Werth, nämlich 28·7 Proc. zwischen 0° und 100°, der für elektrische Leitung geltenden beträgt. FORBES (*Edinb. Phil. Trans.* 24) hat für Eisen eine noch geringere Veränderlichkeit, nämlich eine Abnahme von 15·7 bis 22·3 Proc. gefunden. Diesen verschiedenen Angaben gegenüber hat L. LORENZ (*Pogg.* 1872, 147, 435) die Unabhängigkeit des Wärmeleitungsvermögens von der Temperatur für reine gleichartig bleibende Metalle behauptet und die beobachteten Veränderlichkeiten durch das Entstehen thermoelektrischer Ströme in Folge ungleicher Erwärmung der Metalle erklärt. Es scheine daher in den vorliegenden Thatsachen, so nahe als man es erwarten könne, das Gesetz zu liegen, daß das Verhältniß zwischen der *Leitungsfähigkeit eines reinen Metalls für die Wärme und die Elektricität proportional ist der vom absoluten Nullpunkt an gerechneten Temperatur.*

Wärmeleitung in Krystallen. — V. v. LANG (*Pogg.* 135, 29; *J. B.* 1868, 56) hat die relative Intensität der *Wärmeleitungsfähigkeit* für eine größere Zahl *einaxiger Krystalle* bestimmt. Für solche wird diese Eigenschaft durch ein Umdrehungsellipsoïd dargestellt, dessen Umdrehungsaxe mit der morphologischen Axe zusammenfällt. Nach Untersuchungen von STEFAN wird durch die eingehaltene Beobachtungsmethode nicht die Geschwindigkeit gefunden, mit der sich eigentlich die Wärme fortpflanzt, sondern nur die Schnelligkeit des Vordringens einer gewissen Temperatur. Doch liegen unzweifelhaft wenigstens die Maxima dieser beiden Geschwindigkeiten in demselben Sinne. LANG nennt jene Krystalle, die ein verlängertes Wärmeellipsoïd besitzen, thermischpositiv und bezeichnet sie mit $\underset{+}{\tau}$, die Krystalle mit einem abgeplatteten Ellipsoïd thermischnegativ und bezeichnet diese mit $\underset{-}{\tau}$. Bei dieser Benennung ist das Wärmeleitungsellipsoïd immer von derselben Art wie die Wellenfläche des außerordentlichen Strahls in einem Krystall mit gleich bezeichnetem optischen Charakter. — Die folgende Tabelle giebt für

alle bis jetzt untersuchten einaxigen Krystalle das thermische Zeichen und den optischen Character. Das Zeichen S deutet auf Beobachtungen von Sénarmont (vgl. *J. B.* 1847 u. 1849, 101 und 1850, 63), M auf eine solche von Matteucci (vgl. *J. B.* 1855, 54). Außerdem ist aufgeführt das für verschiedene Versuche von Lang sich ergebende Verhältniß der Axe der Wärmeleitungsellipse, welche zu der morphologischen Axe parallel läuft, zu der auf letzterer senkrechten Ellipsenaxe.

Substanz.	Optischer Character.	Wärmeleitungsfähigkeit.	Beob.	Verhältniss der Ellipsenaxen.
Tetragonal.				
Rutil TiO^2	+	+	S	
Zinnstein SnO^2	+	+	S	
Calomel Hg^2Cl^2	+	+	S	
Ammonium-Kupferchlorid, $Am^2CuCl^4 + 2 H^2O$	—	+		1 : 0.92 1 : 0.94
Magnesium-Platincyanür, $MgPtCy^4 + 3 H^2O$	+	—		0·91 : 1 0·93 : 1
Phosphors. Kali, K^2O, $2 H^2O$, P^2O^5	—	—		0·83 : 1
Phosphors. Ammoniak, K^2O, $2 H^2O$, P^2O^5	—	—		0·90 : 1 0·89 : 1 0·86 : 1
Arsens. Kali, K^2O, $2 H^2O$, As^2O^5	—	—		0·88 : 1
Arsens. Ammoniak, Am^2O, $2 H^2O$, As^2O^5	—	—		0·84 : 1
Schwefels. Nickeloxyd, NiO, $SO^3 + 6 H^2O$	—	—		0·96 : 1 0·91 : 1
Idokras	—	—	S	
Essigs. Kupferoxydkalk Ca, Cu, $4 C^2H^3O^2 + 8 H^2O$	+	+		1 : 0·83 1 : 0·93 1 : 0·92 1 : 0·91 1 : 0·89 1 : 0·87 1 : 0·96
Harnstoff, $(CO)H^4N^2$	+	+		1 : 0·85 1 : 0·93
Hexagonal.				
Wismuth		—	M	
Hämatit, Fe^2O^3		—	S	
Korund, Al^2O^3	+	—	S	
Quarz, SiO^2	+	+	S	
Kalkspath, CaO, CO^2	—	+	S	
Kalium-Cadmiumchlorid, K^2CdCl^4	+	+		1 : 0·96 1 : 0·91
Ammonium-Cadmiumchlorid, Am^2CdCl^4	+	+		
Nickel-Kieselfluorid, $NiSiF^4 + 6 H^2O$	+	+		1 : 0·92 1 : 0·96 1 : 0·90
$FeK^4Cy^6 + 2 NaNO^3 + 2 KNO^3$ (vgl. bezüglich dieser Verbindung *J. B.* 1866, 287).	—	—		0·92 : 1 0·97 : 1 0·90 : 1

Substanz.	Optischer Character.	Wärmeleitungsfähigkeit	Verhältniss der Ellipsenaxen.
Unterschwefels. Kalk, CaO, S^2O^5 (diese Zusammenstellung der einzelnen Versuche mag zugleich ein Urtheil über die Genauigkeit des Versuchsverfahrens gewähren)	—	τ +	66 : 66 69 : 67 79 : 72 77 : 66 75 : 77 70 : 67 78 : 78 74 : 67 73 : 70 65 : 65
Unterschwefels. Bleioxyd, PbO, S^2O^5	+	τ —	88 : 90 71 : 74 76 : 80 64 : 66
Beryll	—	τ + S	
Turmalin	—	τ — S	

Nach vorstehender Tabelle erhalten in der Mehrzahl der Fälle (17 von 24) die Wärmeleitungsfähigkeit und der optische Character eines Krystalls dasselbe Zeichen.

Beziehungen der *Wärmeleitungsaxen* der Krystalle zur *Spaltbarkeit* (vgl. S. 312) hat E. JANNETAZ (*Compt. rend.* 1872, 75, 1501; *J. B.* 1872, 3) aufgefunden. In den einaxigen Krystallen ist die große Wärmeleitungsaxe parallel der leichtesten Spaltbarkeit. Bietet die Substanz mehrere geneigte Spaltbarkeiten, so liegt die größte Wärmeleitungsaxe in der Richtung der größeren der beiden einerseits parallel, andererseits senkrecht zur Hauptaxe geführten Projectionen. In der folgenden Zusammenstellung ist die zur Prismenaxe parallele Axe c als Einheit genommen und die senkrechte Axe a bildet den Zähler des Verhältnisses:

Horizontale große Wärmeleitungsaxe:

Krystall.	Mittleres Verhältniß der Wärmeleitungsaxen.	Krystallsystem.	Vorherrschende Spaltbarkeit.	Winkel der Axen rhomboëdrischer Spaltbarkeit.
Antimon	1·591	rhomboëdrisch	basisch rhomboëdrisch	52°52′57″
Wismuth		„	„	
Rotheisenerz	1·1	„	„	32°37′43″
Schwarzer Turmalin	1·165	„	unbestimmt	
Eudialyt	1·132	„	basisch	
Pennin	1·1576	„	„	
Dolomit	1·05	„	rhomboëdrisch	47°46′52″
Magnesit	1·078	„	„	48°54′31″
Spatheisenstein	1·065	„	„	48°26′05″
Mesitinspath	1·06	„	„	48°51′55″
Anatas		quadratisch	basisch	

Vertikale große Wärmeleitungsaxe:

Krystall.	Mittleres Verhältniß der Wärmeleitungsaxen.	Krystallsystem.	Vorherrschende Spaltbarkeit.	Winkel der Axe u. rhomboëdrischen Spaltbarkeit.
Korund	0·9	rhomboëdrisch	rhomboëdrisch	32°35′59″
Troostit von Franklin	0·854	„	prismatisch	
Chabasit	0·984	„	rhomboëdrisch	38°01′
Smaragd		hexagonal	*basisch*	
Kalkspath	0·913	rhomboëdrisch	rhomboëdrisch	45°23′23″
Apatit	0·963	hexagonal	„	
Pyromorphit	0·973	„	„	
Quarz	0·762	rhomboëdrisch	„	37°46′53″
Rutil	0·8	quadratisch	prismatisch	
Cassiterit	0·79	„	„	
Zirkon	0·9	„	„	
Idokras	0·94	„	„	
Paranthin	0·845	„	„	

Die obige Regelmäßigkeit ist unentschieden für *Turmalin*, *Apatit* und *Pyromorphit*, wegen der unbestimmten Spaltbarkeit. Eine *Ausnahme* bilden *Kalkspath* und *Smaragd*; gerade diese besitzen auch die Besonderheit, sich beim Erwärmen zusammenzuziehen, der eine normal, der andere parallel zur Axe, wie zunächst DULONG und MITSCHERLICH und nachher FIZEAU (*J. B.* 1868, 52) gezeigt haben. — Die Regel gilt auch für zweiaxige Krystalle, an welchen JANNETAZ sie ursprünglich entdeckt hat.

Zur Bestimmung der elliptischen Gestalt der *Leitungsisotherme* auf einem Hauptschnitt eines *Quarzkrystalls* hat A. M. MAYER (*Sill. Am. J.* (3) 4, 37; *J. B.* 1872, 100) die von MEUSEL (*Deutsche Ges. Ber.* 1870, 123; *J. B.* 1870, 351) beobachtete Farbenwandlung des carminrothen, aber bei 70° tief chocolatbraunen Doppeljodids von Kupfer und Quecksilber benutzt. Es ergab sich das Verhältniß der großen Axe der Ellipse zur kleinen im Mittel zu 1·33, während SÉNARMONT (*J. B.* 1847 u. 1848, 102) 1·31 gefunden hatte.

Die Uebereinstimmung der *thermischen Axen* mit den *chemischen Axen*, welche dem der Verwitterungsoberfläche wasserhaltiger Krystalle entsprechenden und mit dem inneren Bau der Krystalle im engsten Zusammenhang stehenden Verwitterungsellipsoïd zugehören, hat C. PAPE (*Pogg.* 125, 513; 133, 364; 135, 1; *J. B.* 1865, 5; 1867, 2; 1868, 60) erkannt. Wenn wasserhaltige Krystalle der Verwitterung unterliegen, so entstehen an einzelnen Punkten der Oberfläche Flecken von regelmäßiger Form, welche sich allmählich über die Oberfläche verbreiten und in das Innere des Krystalls eindringen. Die Bildung der Verwitterungsflecken beginnt bei verschiedenen wasserhaltigen Salzen bei verschiedener Temperatur, bei manchen, wie schwefels. Natron, schwefels. Zink und zum Theil auch Chromalaun, schon bei gewöhnlicher Zimmerwärme, bei den meisten erst in höheren (über 29° liegenden) Wärmegraden, im Allgemeinen aber um so leichter, je größer der Wassergehalt der Salze ist. Häufig verwittern verschiedenartige Flächen desselben Krystalls nicht gleich schnell: bei Zinkvitriol die Octaëderflächen z. B. schwieriger als die Säulenflächen, bei unterschwefels. Blei die Flächen des ersten stumpferen Rhomboëders schwieriger als die des Grundrhomboëders. Die oberflächlichen Verwitterungsfiguren erscheinen, wenn die Krystalle unverletzt sind und sorgfältig abgetrocknet wurden, als scharf begrenzte, gewöhnlich sehr regelmäßig gebildete kreisförmige oder elliptische Flecken. Mit dem Fortschreiten der Verwitterung in's Innere läßt sich bei durchsichtigen und hellen Krystallen der kugelige oder ellipsoïdische Verwitterungskern beobachten, als dessen Durchschnitte mit den

Krystallflächen die Flecken zu betrachten sind. Oefters zeigt sich an der Oberfläche im Mittelpunkt der Flecken eine Vertiefung, auch blättert sich der Krystall zuweilen auf, und manchmal erscheinen in Folge von Zerklüftung mit den Flecken untermischt oder auch isolirt parallele Linien in einer der krystallographischen Hauptrichtungen; diese Erscheinungen sind jedoch nur secundär und vielleicht von unregelmäßiger zu schneller Erhitzung abhängig. Pape fand, seiner Voraussetzung entsprechend, durch mikroskopische Messung der Flecken, daß an Krystallen des regulären Systems die Verwitterungsoberfläche wegen der Gleichwerthigkeit der krystallographischen Axen eine Kugel bilde, in dem quadratischen und hexagonalen wegen des abweichenden Werthes der Hauptaxe ein um diese Axe entwickeltes Rotationsellipsoïd, und in dem rhombischen, der drei verschiedenen Axen wegen, ein Ellipsoïd.

Pape kommt durch seine Beobachtungen, welche außer den Verwitterungserscheinungen auch die Ermittelung der thermischen Axen des Kupfervitriols nach dem Verfahren von C. Neumann (*Pogg.* 114) umfassen, zu dem Schluß, daß nicht nur die thermischen Axen mit den chemischen zusammenfallen, sondern daß auch für die bis jetzt als klinoëdrisch krystallisirend betrachteten Substanzen auf rechtwinklige Axensysteme hingewiesen werde, welche mit den beiden vorgenannten zusammenfallen.

Die *Fortleitung der Wärme von Oberflächen* hat Dr. M. Farlane (*Lond. R. Soc. Proc.* 20, 90; *J. B.* 1872, 100) bestimmt. In nachfolgender Tabelle sind die auf 1 g Wasser bezogenen Wärmeeinheiten zusammengestellt, welche von 1 qcm einerseits der polirten und andererseits der geschwärzten Oberfläche einer Kupferkugel in jeder Secunde für einen Temperaturunterschied von 1° bei verschiedenen Temperaturen ausgesandt werden in feucht erhaltene Luft:

Ausgestrahlte Wärme.

Temperaturunterschied.	Polirte Oberfläche.	Geschwärzte Oberfläche.	Verhältniß des Ausstrahlungsvermögens der polirten und der geschwärzten Oberfläche.
5°	·000178	·000252	·707
10	·000186	·000266	·699
15	·000139	·000279	·692
20	·000201	·000289	·695
25	·000207	·000298	·694
30	·000212	·000306	·693
35	·000217	·000313	·693
40	·000220	·000319	·693
45	·000223	·000323	·690
50	·000225	·000326	·690
55	·000226	·000328	·690
60	·000226	·000328	·690

Die Wärmeintensität der Sonnenstrahlung wurde verglichen mit der *Strahlung eines* in der Oxyhydrogenlampe *erhitzten Körpers* von J. L. Soret (*N. Arch. ph. nat.* 44, 220; 45, 252; *J. B.* 1872, 101). Die Sonnenstrahlung erzeugte eine Temperaturerhöhung eines Thermometers, welche öfter 14·5 überstieg; mit einer durch die Oxyhydrogenlampe erhitzten Scheibe von Magnesia oder Zirkon von gleichem scheinbaren Durchmesser wie die Sonne wurden Temperaturerhöhungen von 0·25° bis 0·44° erhalten. Soret zeigt, daß diese Ergebnisse unverträglich sind mit der Annahme, die durch einen Körper ausgestrahlte Wärmemenge sei seiner Temperatur proportional, gemäß dem Gesetze von Newton.

Wärmecapacität fester Körper.

Die Beobachtungswerthe hinsichtlich der *specifischen Wärme fester Körper* sind schon S. 38 bis 51 mitgetheilt und daselbst auch die in den meisten Fällen sich zeigenden Regelmäßigkeiten besprochen worden. Wie sehr die Wärmecapacität eines festen Körpers sich mit der Temperatur ändern und zwar mit steigender Temperatur zunehmen kann, geht hervor aus neueren Untersuchungen über die *specifische Wärme des Kohlenstoffs bei verschiedenen Temperaturen*. H. F. WEBER (*Deutsche Ges. Ber.* 1872, 303; *Pogg.* 147, 311; *J. B.* 1872, 53) gibt zunächst nachfolgende Uebersicht seitheriger Beobachtungen.

Seitherige Beobachtungen über specifische Wärmen des Kohlenstoffs.

Beobachter.	Holzkohle.	Gaskohle.	Natürlicher Graphit.	Hochofen-Graphit.	Diamant.	Temperatur-intervall.
REGNAULT	0·2415	0·2036	0·2019	0·1970	0·1469	8° bis 98°
DE LA RIVE u. MARCET	0·2009				0·1146	3° bis 14°
H. KOPP (2)		0·185	0·174	0.165		22° bis 52°
WÜLLNER u. BETTENDORF (3)		0·2006	0·1919	0·1921	0·1452	22° bis 70°.

Vorstehende Tabelle zeigt, daß der Kohlenstoff in seinen verschiedenen allotropen Modificationen ganz verschiedene spec. Wärme besitzt und daß keine der letzteren das DULONG-PETIT'sche Gesetz zu erfüllen vermag. Die für dieselbe Modification von den verschiedenen Beobachtern gefundenen spec. Wärmen steigen und fallen aber mit der oberen Grenze des angewandten Temperaturintervalls in ganz regelmäßiger Weise. Durch nähere Untersuchung ist nun WEBER zu dem Resultat gelangt: Die spec. Wärme des Kohlenstoffs nimmt mit der Temperatur so bedeutend zu wie bei keiner anderen Substanz; es verdreifacht sich die spec. Wärme des *Diamants*, wenn die Temperatur von 0° auf 200° steigt. Unter Anwendung des BUNSEN'schen (*Pogg.* 141, 1; *J. B.* 1870, 79) Eiscalorimeters fand WEBER die mittlere spec. Wärme zwischen 0° und 100° zu 0·14365. Ferner wurden für 12 verschiedene Temperaturen, welche in dem Intervall 0° bis 200° fast gleichmäßig vertheilt waren, 33 Bestimmungen ausgeführt. Dieselben ergaben die Abhängigkeit der mittleren spec. Wärme c_{0-t} zwischen 0° und t° von der Temperatur t in folgender schwach parabolischer Form:

$$c_{0-t} = 0·0947 + 0·000497\,t - 0·00000012\,t^2,$$

und die spec. Wärme bei t°

$$\gamma_t = 0·0947 + 0·000994\,t - 0·00000036\,t^2.$$

Hiernach ist z. B.

für 0°	50°	100°	150°	200°
γ = 0.0947	0·1435	0·1905	0·2357	0·2791.

Natürlicher Graphit ergab $C_{0-34} = 0.1439$ und $C_{0-100} = 0{\cdot}1967$. Aus diesen beiden Bestimmungen würde folgen: $C_{0-t} = 0{\cdot}1167 + 0{\cdot}0008\,t$ und $\gamma_t - 0{\cdot}1167 = 0{\cdot}0016\ t$.

Die spec. Wärme des Kohlenstoffs bei hohen Temperaturen ist auch von J. DEWAR (*Phil. Mag.* [4] 44, 461; *J. B.* 1872, 54) untersucht worden. Zwischen 20° und 1040° (dem Siedepunkt des Zinks) betrug die mittlere spec. Wärme der *Gaskohle* 0·32, zwischen 18° und 2000° (dem Hitzegrade der Knallgasflamme) 0·42. Die wirkliche spec. Wärme bei 2000° müsse 0·5 sein, so daß bei dieser Temperatur der Kohlenstoff dem Gesetze von DULONG und PETIT folge.

Die *Zunahme der spec. Wärme mit der Temperatur* ließe sich daraus erklären, daß bei zunehmender lebendiger Kraft der Bewegung die aus einer größeren Zahl kleinstdenkbarer Moleküle bestehenden Moleküle des festen Körpers eine allmähliche mit steigender Temperatur zunehmende Zersetzung, eine Dissociation in weniger complicirt zusammengesetzte Molekülgruppen erfahren, wodurch die Anzahl der Moleküle und somit derjenige Bestandtheil der Wärmecapacität, welcher S. 270 als *Molekularbewegungswärme* bezeichnet wurde, vermehrt wird (vgl. auch S. 293).

Der geringe Einfluß der Ausdehnung fester Körper auf ihre Wärmecapacität, also der geringe Betrag der *Ausdehnungswärme* ist S. 359 näher erwiesen worden.

Umsetzungswärme bei festen Körpern.

Die Wärmeentwicklungen bei der Bildung, Zersetzung und Umwandlung fester Körper sind nur in wenigen Fällen unmittelbar beobachtet worden. Abgesehen von den nachher S. 383 aufgeführten Schmelzwärmen wurden S. 296 einige ungefähre Messungen von Wärmeentwicklungen beim Uebergang amorpher Körper in den krystallinischen Zustand mitgetheilt, die aber wegen der längeren Zeit, welche die Vollendung dieser Umwandlung beansprucht, keine besondere Genauigkeit bieten können. Die auf die Bildung, Zersetzung und Umwandlung fester Körper bezüglichen Werthe sind eben wegen der Trägheit, mit welcher sich chemische Vorgänge, an welchen feste Körper betheiligt sind, gewöhnlich vollziehen, vorwiegend auf indirectem Wege erhalten worden.

So hat man aus den verschiedenen Verbrennungswärmen verschiedener Modificationen desselben Körpers den Unterschied des Energieinhalts in den verschiedenen Zuständen abgeleitet:

1 Gew. Th. *gelber Phosphor* entbindet bei der Verbrennung zu Phosphorsäure 5953 cal
1 „ „ *rother* „ „ „ „ „ „ 5070 „

Nach der Vollendung beider Vorgänge hat man die gleiche Phosphorsäure. Der Unterschied der Wärmeentbindungen beruht daher auf der Energiedifferenz in den verschiedenen Anfangszuständen: Der gelbe *Phosphor* enthält in jeder Gewichtseinheit 5953—5070 = 883 cal mehr als der rothe.

Ferner entbindet 1 Molekül = 100 Gew. Th. *Calciumcarbonat* $CaCO^3$ bei der Zersetzung durch verdünnte Salzsäure als *Kalkspath* 4632 cal, als *Aragonit* 5952 cal.; 1 Molekül wasserfreier Kalk entbindet bei der Einwirkung von verdünnter Salzsäure 42022 cal. Nach den 3 angeführten Reactionen hat man die nämliche Chlorcalciumlösung, also denselben Endzustand. Der Unterschied der verschiedenen Wärmeentwicklungen kann daher nur auf verschiedenen Energieinhalt der vor den chemischen Vorgängen gegebenen Körper beruhen, und zwar des Kalks, des Kalkspaths und des Aragonits, da in den 3 Fällen die nämliche verdünnte Salzsäure einwirkt. Es würden demnach die nachverzeichneten Umwandlungen mit den beigeschriebenen Wärmeentwicklungen verknüpft sein:

Chemischer Vorgang.	Wärmeentwicklung.
Bildung von 1 Mol. *Kalkspath* aus Kalk u. Kohlensäure	42022 — 4632 = 37390 cal
„ „ 1 „ *Aragonit* „ „ „ „	42022 — 5952 = 36070 „
Umwandlung von 1 Mol. Aragonit in Kalkspath	5952 — 4632 = 1320 „.

Zahlenwerthe für die *Wärmeentwicklungen bei Bildung und Zersetzung krystallwasserhaltiger Salze* ergeben sich aus den vorliegenden Beobachtungswerthen beim Lösen einerseits des wasserfreien oder wasserärmeren und andererseits des wasserhaltigen oder wasserreicheren Salzes. Bezüglich der Bildung verschiedener Hydrate des Dinatriumphosphats vgl. das Kapitel „Lösung und Wiederausscheidung fester Körper“ und bezüglich derjenigen einer größeren Zahl anderer krystallwasserhaltiger Salze das Kapitel „Wärmewirkungen beim Lösen“.

Die Ableitung der Zahlenwerthe für die Bildung von festen Salzen aus den Bestandtheilen in trockenem Zustand erfordert außer der Kenntniß der Lösungwärmen der Verbindung und der Bestandtheile auch noch die Kenntniß der Neutralisationswärmen, beziehungsweise der Mischungswärmen der wässerigen Lösungen. Bezüglich derselben vergl. das Kapitel „Wärmewirkungen beim Lösen“, insbesondere auch dessen 3 letzte Abschnitte „Wärmeentwicklungen bei der Neutralisation verdünnter Lösungen von Säuren und Basen“, „Constitution der gelösten sauren Salze“ und „Vertheilung einer Base zwischen mehreren Säuren“.

Die *Wärmeentwicklungen bei den auf den festen Aggregatzustand bezogenen Reactionen ändern sich* im Allgemeinen *nur wenig mit der Umsetzungstemperatur*, im Gegensatz zu denjenigen für Gase unter gewissen Bedingungen (vgl. S. 283) und besonders für Flüssigkeiten (vgl. das Kapitel „Wärmewirkungen beim Lösen“). Es folgt dies aus dem geringen Betrag der Wärmeausdehnung fester Körper und somit auch der dabei geleisteten äußeren Arbeit, ferner aus dem geringen Betrag der für die innere Arbeit bei Ausdehnung aufgewandten Wärme (vgl. S. 359) und endlich aus dem geringen Betrag der Molekularbewegungswärme wegen der verhältnißmäßig großen Zahl von Elementatomen, welche sich

im Molekül eines festen Körpers befinden (vgl. S. 293) und findet seinen erfahrungsmäßigen Ausdruck in der NEUMANN'schen Regel (vgl. S. 42), wonach die Wärmecapacität eines festen Körpers nahezu gleich ist der Summe der Wärmecapacitäten seiner Elemente im festen Zustand. Die Beziehung der Wärmeentwicklung bei der Umsetzungstemperatur τ zu derjenigen bei der Temperatur t ist gegeben durch die Gleichung auf S. 287 $Q_\tau = Q_t + U - V$, worin U die Wärmecapacität der vor der Umsetzung und V diejenige der nach der Umsetzung vorhandenen Körper zwischen den Temperaturen τ und t ausdrückt. Nach den vorhinigen Bemerkungen ist aber für feste Körper nahezu $U = V$, wie folgende von BERTHELOT (*Compt. rend.* 1874, 78, 1676; *Chem. Centr.* 1874, 462) gegebene Beispiele lehren, für welche sich die der Berechnung zu Grunde liegenden Wärmecapacitäten für 1° Temperaturerhöhung auf S. 44 bis 49 verzeichnet finden:

Binäre Verbindungen.

$Ag^2 + S = Ag^2S : U - V = (\tau\text{-}t)\ [(12{\cdot}8 + 6{\cdot}4) - 18{\cdot}6] = 0{\cdot}6\ (\tau\text{-}t)$,
$Ag + J = AgJ : U - V = (\tau\text{-}t)\ [(6.7 + 6{\cdot}4) - 14{\cdot}4] = -\ 1{\cdot}2\ (\tau\text{-}t)$,
$Ag + Br\ (\text{fest}) = AgBr : U - V = (\tau\text{-}t)\ [(6{\cdot}4 + 6{\cdot}7) - 13{\cdot}8] = -\ 0{\cdot}7\ (\tau\text{-}t)$.

Wechselzersetzung von festen Salzen.

$SO^4K^2 + BaCl^2 = SO^4Ba + 2KCl : U\text{-}V = (\tau\text{-}t)\ [(33{\cdot}2 + 18{\cdot}6) - (26{\cdot}2 + 25{\cdot}8)] = -0{\cdot}2\ (\tau\text{-}t)$,
$SO^4Na^2 + SrCl^2 = SO^4Sr + 2NaCl : U\text{-}V = (\tau\text{-}t)\ [(33{\cdot}0 + 19{\cdot}0) - (26{\cdot}2 + 25{\cdot}0)] = +0{\cdot}8\ (\tau\text{-}t)$,
$SO^4Am^2 + CaCl^2 = SO^4Ca + 2AmCl : U\text{-}V = (\tau\text{-}t)\ [(46{\cdot}2 + 18{\cdot}4) - (25{\cdot}4 + 40{\cdot}0)] = -0{\cdot}8\ (\tau\text{-}t)$,
$KCl + NO^3Ag = NO^3K + AgCl : U\text{-}V = +3{\cdot}1\ (\tau\text{-}t)$,
$SO^4K^2 + (NO^3)^2Pb = SO^4Pb + 2KNO^3 : U\text{-}V = +1{\cdot}2\ (\tau\text{-}t)$,
$2NaJ + (NO^3)^2Pb = 2NO^3Na + PbJ^2 : U\text{-}V = -4{\cdot}6\ (\tau\text{-}t)$,
$CO^3K^2 + (NO^3)^2Br = CO^3Ba + 2NO^3K : U\text{-}V = +5{\cdot}8\ (\tau\text{-}t)$,
$CO^3Na^2 + (NO^3)^2Ba = CO^3Ba + 2NO^3Na : U\text{-}V = -0{\cdot}4\ (\tau\text{-}t)$,
$CO^3Na^2 + SrCl^2 = CO^3Sr + 2NaCl : U\text{-}V = +1{\cdot}6\ (\tau\text{-}t)$,

Bildung von Salzhydraten.

$CO^4Ca + 2H^2O = SO^4Ca, 2H^2O : U\text{-}V = (\tau\text{-}t)\ [(25{\cdot}4 + 18) - 37{\cdot}2] = -\ 3{\cdot}8\ (\tau\text{-}t)$,
$CaCl^2 + 6H^2O = CaCl^2, 6H^2O : U\text{-}V = (\tau\text{-}t)\ [(18{\cdot}4 + 54) - 75{\cdot}4] = -\ 3{\cdot}0\ (\tau\text{-}t)$,
$SO^4Mg + 7H^2O - SO^4Mg, 7H^2O : U\text{-}V = (\tau\text{-}t)\ [(26{\cdot}8 + 68) - 94{\cdot}1] = -\ 4{\cdot}4\ (\tau\text{-}t)$.

Abweichungen von dem vorbesprochenen Verhalten ergeben sich natürlich dann, wenn die Wärmecapacität betheiligter Körper sich mit der Temperatur bedeutend ändert, wie dies jetzt für den *Kohlenstoff* (vergl. S. 378) erwiesen ist, der z. B. bei höherer Temperatur eine beträchtlichere Verbrennungswärme liefern muß als bei niedrigerer.

Schmelzen und Erstarren.

Für die verschiedenen Körper liegen die Schmelzpunkte (vgl. S. 12) zwischen den weitesten Grenzen. Ein und derselbe Körper schmilzt unter dem nämlichen Druck stets bei der nämlichen Temperatur. Die Ver-

flüssigung geht unter Wärmeaufnahme vor sich und man bezeichnet die von der Gewichtseinheit eines festen Körpers von der Schmelztemperatur bei der Umwandlung in Flüssigkeit von derselben Temperatur aufgenommene Wärmemenge als die *latente Schmelzwärme*, weil dieselbe keine Temperaturerhöhung bewirkt, sondern zur Leistung innerer Arbeit, zur Aenderung der Disgregation der Körpertheilchen verwandt wird. Diese Aenderung der räumlichen Gruppirung der Körpertheilchen besteht nicht ausschließlich in einem bloßen Auseinanderrücken der Moleküle des festen Körpers. Es müßte sonst das Schmelzen stets unter Volumvergrößerung statthaben, während doch einzelne Körper wie Eis und Wismuth bei der Schmelztemperatur im flüssigen Zustande eine größere Dichte besitzen als im festen. Wahrscheinlich setzt sich das Molekül eines Körpers im festen Zustande aus einer viel größeren Zahl von Gasmolekülen oder nach den festgestellten Atomgewichten der Elemente kleinstmöglichen Molekülen zusammen als das Flüssigkeitsmolekül. Es würde dann mit dem Schmelzen eine Vergrößerung der Molekülzahl verbunden sein, die an sich eine Wärmeaufnahme bedingt, wenn die lebendige Kraft der Molekularbewegung bei gleicher Temperatur für die verschiedenen Aggregatzustände gleich groß ist, wie aus den S. 283 bis 288 gegebenen Entwicklungen erhellt. Auch die größere Wärmecapacität eines Körpers im flüssigen Zustande gegenüber derjenigen im festen Zustande findet dann ihre Erklärung in dem größeren Betrag der Molekularbewegungswärme (vgl. S. 270), welch letztere der Anzahl der vorhandenen und bei Temperaturerhöhung in lebhafte Bewegung zu versetzenden Moleküle proportional ist. Beim Erstarren einer Flüssigkeit, beim Uebergang derselben in den festen Zustand wird die gleiche Wärmemenge wieder frei, welche beim Schmelzen des festen Körpers gebunden wurde. Schmelztemperatur und Erstarrungstemperatur fallen bei Anwesenheit nur einer Spur des festen Körpers stets und unter gewöhnlichen Verhältnissen sehr häufig zusammen. Mitunter aber lassen sich Flüssigkeiten unter die Schmelztemperatur abkühlen, ohne zu erstarren. Es erfolgt dann das Festwerden sofort beim Einbringen eines festen Theilchens des betreffenden Körpers, häufig auch durch Erschütterung. Wird dabei die Wärmecapacität zwischen der Abkühlungs- und Schmelztemperatur von der Erstarrungswärme erreicht oder übertroffen, so erhebt sich die Temperatur bis zum Schmelzpunkt, in ersterem Falle unter vollständigem, im zweiten unter theilweisem Festwerden der Flüssigkeit.

Solche Körper, welche durch Erhitzen zersetzt werden, bevor ihr Schmelzpunkt erreicht ist, können natürlich nicht geschmolzen werden. Von den chemischen Elementen konnte bis jetzt der Kohlenstoff nicht in flüssiger Form erhalten werden.

Statt des Schwefelsäure- oder Oelbades für *Schmelzpunktsbestimmungen* empfiehlt E. Kopp (*Deutsche Ges. Ber.* 1872, 645; *J. B.* 1872, 31) das Quecksilberbad, welches bei besserem Leitungsvermögen nicht die störenden dicken Dämpfe entwickelt. Die Krystalle oder das Pulver des zu untersuchenden Körpers werden einfach auf das Quecksilber gelegt und mit einem aus dünnem Gas geblasenen Trichterchen bedeckt, um den Luftwechsel und die Abkühlung von außen zu verhüten. —

Zur Bestimmung des Erweichungspunkts wird die Substanz geschmolzen in ein kleines konisches Capillarröhrchen gebracht, nach dem Erstarren das Röhrchen ungefähr 0·5 bis 1 cm unter das Niveau des Quecksilbers getaucht und das Bad langsam erhitzt. Sowie die Temperatur den Grad erreicht, bei welchem die Substanz zu erweichen oder zu schmelzen beginnt, treibt der Druck des Quecksilbers dieselbe in die Höhe und sie wird sichtbar.

Die *Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungstemperatur* insbesondere der Fette ist von F. Rüdorff (*Pogg.* 140, 420; *J. B.* 1870, 47) eingehend untersucht worden. Die allgemein verbreitete Ansicht, daß die Temperatur des Schmelzens und Erstarrens bei verschiedenen Substanzen und namentlich bei den Fetten nicht dieselbe sei, ist irrig. Es ist durchaus unangemessen, als Schmelzpunkt der Fette diejenige Temperatur zu betrachten, bei welcher dieselben einen gewissen Grad von Durchsichtigkeit und Beweglichkeit ihrer Theilchen erlangen, sondern als Schmelzpunkt hat man diejenige Temperatur anzusehen, bei welcher Wärme latent, und als Erstarrungspunkt die höchste Temperatur, bei welcher die latente Wärme frei wird. Zur Ermittelung dieser Temperatur ist es unerläßlich, das man das Thermometer, wie es bei anderen Schmelzpunktsbestimmungen üblich ist, in die Substanz selbst taucht und während des Erwärmens der festen Substanz oder des Abkühlens der Flüssigkeit die Temperatur notirt, bei welcher der Stand des Thermometers, wenn auch nur für kurze Zeit, ein constanter ist. Sucht man indessen den Schmelzpunkt eines Fettes durch den Gang eines in das schmelzende Fett eingetauchten Thermometers zu bestimmen, so steigt das Thermometer unter größeren oder geringeren Schwankungen stetig. Der Grund liegt in dem schlechten Wärmeleitungsvermögen und der Zähigkeit der geschmolzenen Fette. Es ist deßhalb unmöglich, den Schmelzpunkt der Fette auf diese Weise auch nur annähernd zu bestimmen. Bei der Bestimmung des Erstarrungspunktes zeigen die Fette ein verschiedenes Verhalten. Bei einigen derselben, z. B. bei dem Bienenwachs, beginnt das Festwerden bei einer bestimmten Temperatur und diese bleibt während längerer Zeit constant. Bei anderen Fetten, z. B. bei dem Japanwachs, beobachtet man während des Erstarrens derselben stets ein Steigen der Temperatur oft um mehrere Grade, so daß dieselben die Erscheinung des Ueberkältens in auffallender Weise zeigen. Da die meisten Fette Gemenge von bei gewöhnlicher Temperatur festen und flüssigen Verbindungen sind, so lassen sich einige hierhergehörige Fette im geschmolzenen Zustande als Auflösung des festen Bestandtheils in dem flüssigen betrachten, und hiernach ist ein analoges Verhalten mit Salzlösungen einleuchtend, bei welch letzteren die Temperaturerhöhung einer übersättigten Lösung durch Ausscheidung des gelösten Salzes beim Einwerfen eines Stückchens desselben wesentlich davon abhängt, um wie viel man dieselbe unter die Sättigungstemperatur abgekühlt hat, indem bei sehr starker Abkühlung durch die Krystallisation die Temperatur nicht bis zum Sättigungspunkt steigen kann, weil die durch die Krystallbildung frei werdende Wärme die Temperatur der ganzen Masse der Salzlösung nur um wenige Grade zu erhöhen vermag. Würde man daher als Erstarrungstemperatur einer solchen Lösung die Temperatur ansehen, auf welche das Thermometer nach der Ausscheidung des Salzes steigt, so würde dieselbe sehr verschieden ausfallen, je nachdem man mehr oder weniger stark abkühlt. Das Verhalten der meisten Fette beim Erstarren ist ein ganz analoges und nur insofern abweichendes, als dieselben in Folge ihrer zähen Beschaffenheit sich selbst dann noch abkühlen lassen, wenn schon etwas fest geworden ist, oder wenn man einige Stückchen des festen Fetts in die sich abkühlende Flüssigkeit geworfen hat. Zur Bestimmung des Erstarrungspunkts solcher Fette schlägt Rüdorff vor, dieselben in zu wiederholenden Versuchen unter Umschütteln zu einem leichtflüssigen Brei zu schmelzen, auf welche Weise durch die Gegenwart des festen Körpers in höchst feiner und gleichmäßiger Vertheilung durch die ganze Flüssigkeit die nachherige Ueberkältung möglichst beschränkt wird, dann jedesmal die nach Abkühlung in verschiedenem Grade beim Erstarren erreichte Temperatur zu beobachten und die höchste Temperatur, welche bei diesen Versuchen eintritt und beim Erstarren auch nach stufenweise geringerer Abkühlung niemals überschritten wird, als die Erstarrungstemperatur anzusehen. Taucht man in eine solche durch theilweises Erstarren breiartige Fettmasse ein Thermometer und erwärmt unter Umschütteln ganz allmählich, so gelingt es ein Verweilen des stei-

genden Thermometers auf der Temperatur des Erstarrungspunktes nachzuweisen, wonach also das Schmelzen und Erstarren bei genau derselben Temperatur stattfinden. Da es aber ungleich leichter und sicherer ist, in der angegebenen Weise den Erstarrungspunkt zu bestimmen, so solle man die *Angabe der Erstarrungstemperatur* unter die physikalischen Eigenschaften dieser Körper aufnehmen und nicht deren Schmelzpunkt, dessen Bestimmung mit sehr erheblichen Fehlern behaftet ist.

Durch vorstehende Mittheilungen und Vorschläge ist auch Th. Wimmel (*Pogg.* 142, 471; *J. B.* 1871, 25) zu Bemerkungen über die *Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungstemperatur bei den Fetten* veranlaßt worden. Nach Wimmel gelingt es nicht, während des Schmelzens der Fette einen Punkt zu finden, bei welchem die Temperatur selbst nur auf kurze Zeit constant bliebe, eine Absorption der zugeleiteten Wärme läßt sich nicht bemerken. Wenn man unter Schmelzen die Erscheinung des Uebertretens aus dem festen in den flüssigen Zustand verstehe, so lasse sich mittelst des von Ihm (*Pogg.* 133, 121; *J. B.* 1868, 8) genau beschriebenen Verfahrens von Bouis für jedes Fett ein Schmelzpunkt bestimmen, wonach das verflüssigte Fett in enge, an beiden Seiten offene Glasröhrchen gebracht wird, welche nach dem Erstarren desselben unter Wasser so lange erwärmt werden, bis das wieder flüssig gewordene Fett durch das in die untere enge Oeffnung des Röhrchens eindringende Wasser hinaufgedrückt wird. Die Röhrchen müssen recht dünnwandig, völlig cylindrig ausgezogen und von glatter Innenfläche sein. Solche von 1/2 bis 1/8″ Durchmesser, welche durch Ansaugen auf etwa 1″ mit dem geschmolzenen Fett gefüllt und nach dem Erstarren desselben 1 bis 2 Tage bei Seite gelegt waren, gaben bis auf 1/4° übereinstimmende Resultate. Der durch das langsame Aufsteigen einiger Fettarten hervorgerufene Fehler wird selten 1/2° erreichen. Alle eigentlichen Fette, d. h. Glyceride, erstarren unter Temperaturerhöhung bei einer Temperatur, welche mehr oder weniger weit unter dem Schmelzpunkt liegt, während bei anderen fettähnlichen Substanzen, welche keine Glyceride sind, wie z. B. beim Bienenwachs und dem Wallrath, das Erstarren gleich unter der Schmelztemperatur eintritt. Endlich sinke bei den Glyceriden die Temperatur längere Zeit nicht mehr, sondern bleibe constant, bis das Fett anfängt, feste Form anzunehmen, worauf bei mehr und mehr zunehmender Festigkeit ein bei manchen Fetten nur geringes, bei anderen sehr beträchtliches Steigen der Temperatur eintrete. Dieser Wendepunkt in der Temperatur sei für jedes Fett ein ganz bestimmter und constanter, und es lasse sich gewiß rechtfertigen, ihn als den *natürlichen Erstarrungspunkt* zu bezeichnen. Derselbe sei bei den Angaben über das Verhalten der Fette beim Schmelzen mehr als bisher und selbst mehr als der Schmelzpunkt zu berücksichtigen. Es gelinge, wenigstens bei den meisten Fetten, durch ein ähnliches Verfahren wie Rüdorff es bei dem Japanwachs angewendet hat, das Erstarren auch bei einer höheren, dem Schmelzen oft sehr nahen Temperatur hervorzurufen, wobei dann in der Regel keine Temperaturerhöhung eintrete. Nichtsdestoweniger sei dieser letztere Fall immer ein künstlich hervorgerufener, während das natürliche Verhalten das erst beschriebene sei.

Hiernach kommt Rüdorff (*Pogg.* 145, 279; *Chem. Centr.* 1872, 220; *J. B.* 1872, 32) nochmals auf diesen Gegenstand zurück. Nach Ihm sehen sämmtliche zur Bestimmung des Schmelzpunkts der Fette bisher vorgeschlagene Verfahren einen gewissen Grad des Erweichens als Schmelzen an. Bestimmt man die Erstarrungstemperatur in der S. 378 angegebenen Weise und notirt den Gang des eingetauchten Thermometers von Minute zu Minute, so sinkt bei einigen Fetten die Temperatur bis zu einem gewissen Werthe, bleibt dann eine Zeit lang constant und sinkt von da an weiter. Diese constante Temperatur ist noch dadurch bemerkenswerth, daß das Fett während der Dauer derselben erstarrt, so daß dieselbe als Erstarrungspunkt zu betrachten ist. Beispielsweise zeigte eine zur Kerzenfabrikation verwandte *Stearinsäure* folgende Temperaturen von Minute zu Minute an: 60·0, 56·7, 56·1, 55·6, 55·3, 55·2, 55·2, 55·2, 55·2, 55·2, 55·1, 55·0, 54·9, 54·8. Bei 50·1 war die Masse fest. In derselben Weise ergaben drei andere Sorten Stearinsäure die constanten Temperaturen 55·7, 55·8, 54·5°; vier verschiedene Sorten *Paraffin* 49·6, 52·8, 53·0, 53·3°; zwei Sorten *Wallrath* 43·7, 44·2°; drei Sorten gelbes *Wachs* 61·4, 62·6, 62·8°, weißes Wachs 61·6°. Bei diesen Fetten läßt sich der Erstarrungspunkt mit großer Sicherheit und hinreichender Genauigkeit bestimmen. Der verschiedene Er-

starrungspunkt verschiedener Proben erklärt sich aus der ungleichen Beschaffenheit derartiger Producte. Bei einer anderen Gruppe von Fetten und zwar vorzugsweise bei den eigentlichen Glyceriden sinkt die Temperatur bis zu einem gewissen Grade, während die geschmolzene Masse mehr oder weniger erstarrt, dann steigt die Temperatur um mehrere Grade, wobei meistens ein völliges Festwerden eintritt. Die von Minute zu Minute notirten Temperaturen der geschmolzenen und unter Umschütteln erkalteten *Cacaobutter* mag das Verhalten der Fette dieser Gruppe zeigen: 30·0, 28·7, 27·9, 26·5, 25·4, 24·5, 23·6, 22·8, 22·4, 22·2, 22·2, 22.4, 22·6. Die Masse ist ganz fest geworden und die Temperatur steigt langsam auf 27·8°, welche Temperatur etwa 1/2 Stunde lang constant anhält, worauf ein langsames Sinken des Thermometers eintritt. Es ist aber die Temperatur, bis zu welcher sich die geschmolzenen Fette abkühlen lassen und von welcher an wieder ein Steigen stattfindet, nicht constant, weil der Zustand des Ueberkaltens sehr leicht eintritt und daher der „natürliche Erstarrungspunkt", als welchen Wimmel diesen Wendepunkt in der Temperatur bezeichnet, ein schwankender. Dagegen ist bei vielen Fetten das Maximum constant, bis zu welchem die Temperatur beim Erstarren wieder steigt. Wie Rüdorff früher gezeigt hat, ist eine solche constante Temperatur beim *Japanwachs* die von 50·8° und wie aus obigen Zahlen hervorgeht, bei der *Cacaobutter* 27·8°; bei der *Muskatbutter* steigt die Temperatur auf 41·8°. Es läßt sich also bei den meisten Fetten nur die Bestimmung des Erstarrungspunkts mit einiger Genauigkeit ausführen. Aber beim *Hammel- und Rindertalg* gelingt auch dieses nicht, sondern es läßt sich von diesen Fetten nur sagen, daß ersteres zwischen 32 und 36° und letzteres zwischen 27 und 35° fest werde.

Durchgreifende gesetzmäßige Beziehungen zwischen *Schmelzpunkten* und *chemischer Zusammensetzung* sind bis jetzt nicht bekannt.

Der *Schmelzpunkt von Legirungen und von Gemischen* ist von demjenigen der einzelnen Bestandtheile verschieden und zwar sehr häufig niedriger als derjenige des leichtschmelzbarsten der Bestandtheile. Es lehren dieß zunächst folgende Metalllegirungen nach den Beobachtungen verschiedener Forscher (nach *Lehrb. der Experimentalphysik* von A. Wüllner 1866, 2. Bd., 2. Abth., S. 108 aus *Jahrb. des polytechnischen Instit. zu Wien*, 1. Bd. Wien 1819):

Metalllegirung.	Schmelzpunkt.
Blei	330°
Wismuth	265
Zinn	230
1 Th. Blei, 1 Th. Zinn,	189
1 " " 1·5 " "	169
1 " " 2 " "	171
1 " " 3 " "	180
1 " " 4 " "	186
1 " " 5 " "	192
1 " " 6 " "	194
1·5 " " 1 " "	211
2 " " 1 " "	227
3 " " 1 " "	250
4 " " 1 " "	259
5 " " 1 " "	267
6 " " 1 " "	270
8 " " 3 " " , 8 Th. Wismuth	94·5
8 " " 8 " " 8 " "	123·3
16 " " 12 " " 8 " "	140·0
30 " " 24 " " 8 " "	119
1 " " 1 " " 2 " " das Rose'sche Metallgemisch	94.

Auch für *Gemische von fetten Säuren* ist der Schmelzpunkt immer niedriger als derjenige des schwerstschmelzbaren und häufig niedriger als derjenige der leichtestschmelzbaren Säure. Es zeigen dies z. B. die nachstehenden von HEINTZ (*Pogg.* 92, 429, 588; *J. B.* 1854, 458) untersuchten Mischungen der Stearinsäure und Palmitinsäure:

Stearinsäure:	100	90	80	70	60	50	40	35	32·5	30	20	10	0
Palmitinsäure:	0	10	20	30	40	50	60	65	67·5	70	80	90	100
Schmelzpunkt:	69·2°	67·2°	65·3°	62·9°	60·3°	56·6°	56·3°	55·6°	55·2°	55·1°	57·5°	60·1°	62°

Die sogenannten *überschmolzenen*, d. h. *unterhalb ihres normalen Erstarrungspunkts noch flüssigen Substanzen* zeigen nach D. GERNEZ (*Compt. rend.* 63, 217; *J. B.* 1866, 29) in ihrem Verhalten einige Analogieen mit übersättigten Salzlösungen (vergl. bei Lösungen). Unter dem Wasser geschmolzener *Phosphor* vom Schmelzpunkt 44° erstarrt oberhalb 32° weder bei dem heftigsten Schütteln in einer geschlossenen Röhre noch in einer offenen bei der Berührung mit irgend einem auf dieselbe Temperatur erhitzten festen Körper, den rothen Phosphor nicht ausgenommen; sogleich aber, wenn er entweder mit gewöhnlichem Phosphor, etwa mit einem Glasstabe, an welchem Phosphor gerieben wurde, in Berührung kommt, oder wenn feste Körper im Innern der geschmolzenen Masse gegeneinander oder an der Wandung der Glasröhre gerieben werden. Glastheilchen hindern z. B. das Flüssigbleiben desselben bei der Abkühlung nicht, sie veranlassen aber beim Schütteln der Röhre das Festwerden augenblicklich und zwar schon bei 43°; die Temperatur steigt dabei wieder auf 44°. Geschmolzener *Schwefel* vom Schmelzpunkt 115° läßt sich durch Eintauchen in siedendes Wasser im flüssigen Zustand erhalten und erstarrt bei dieser Temperatur ebenfalls nur durch Berührung mit festem Schwefel oder durch Reiben des Gefäßes mit einem festen Körper. Aehnliche Erscheinungen zeigen innerhalb engerer Temperaturgrenzen auch *Naphtalin*, *wasserfreie Schwefelsäure*, *Essigsäurehydrat* zwischen 3° und 16°, *Anisöl* zwischen 1° und 14° und besonders *Phenylalkohol* zwischen 16° und 35°. In überschmolzenen Substanzen erregte Schwingungen sind ohne Einfluß auf das Erstarren.

Gewöhnliches Wasser kann nach TELLIER (*Compt. rend.* 75, 506; *J. B.* 1872, 31), ohne zu gefrieren, auf —3° oder —4° in einem Glasgefäß erkaltet und lebhaft bewegt werden. Ein sehr heftiger Stoß jedoch bedingt häufig das Gefrieren, welches sofort beim Einbringen eines Eisstückchens eintritt unter Bildung von Eisnadeln, welche die Masse durchziehen, und unter Temperaturerhöhung auf 0°. Diese Erscheinungen entsprechen denjenigen, welche sich bei übersättigten Lösungen zeigen.

Die physikalischen Verhältnisse beim Sprengen von Hohlgeschossen durch *Gefrieren von Wasser* sind von CH. MARTINS und G. CHANCEL (*Ann. chim. phys.* 1872 [4] 26, 548; *J. B.* 1872, 41) untersucht worden. Wie stark auch der Frost war, so sank doch die Temperatur des eingeschlossenen Wassers im Augenblick des Zerreissens der gußeisernen Wände, welches ohne Herumschleudern von Sprengstücken vor sich geht, nicht unter —4·2°. Der Betrag des gefrorenen Wassers schwankte zwischen 20 und 30 Proc. der ganzen Menge. Hierdurch wird ein Druck erzeugt, welcher das Gesammtvolum um $^1/_{43}$ bis $^1/_{35}$ verringert. Zum Zerreißen der Hohlgeschosse war ein mittlerer Druck von 520 Atm. erforderlich.

Die *Volumänderung beim Schmelzen* ist von H. KOPP (*Ann. Pharm.* 93, 129; *J. B.* 1855, 39) untersucht worden für eine größere Anzahl von Substanzen. Es ergab sich in der Regel eine Ausdehnung im Moment des Schmelzens mit Ausnahme des Wassers, und gewöhnlich auch ein rasches Wachsen des Ausdehnungscoëfficienten in der Nähe des Schmelzpunkts. Die näheren Versuchsergebnisse sind schon S. 357 mitgetheilt worden.

Die *Aenderung der Schmelztemperatur und der Erstarrungstemperatur mit dem Druck* hängt von den Volumverhältnissen der betreffenden

Substanz im festen und im flüssigen Zustand in der Art ab, daß durch eine Druckerhöhung der Schmelzpunkt von Körpern, welche sich beim Uebergang in den flüssigen Zustand ausdehnen, ebenfalls steigt, dagegen der Erstarrungspunkt erniedrigt wird. Das Umgekehrte findet statt, wenn das Flüssigkeitsvolum kleiner ist als das Volum im festen Zustand. Indem also die Zunahme des Drucks einer Volumvergrößerung entgegenwirkt und eine Volumabnahme begünstigt, erhöht sie die Temperatur derjenigen Umwandlung, sei es Schmelzen oder Erstarren, welche mit einer Volumzunahme verbunden ist, und erniedrigt die Temperatur derjenigen Umwandlung, sei es wiederum Erstarren oder Schmelzen, welche mit einer Volumabnahme verknüpft ist, was nachstehende Versuchsergebnisse belegen.

Der *Erstarrungspunkt des Wassers*, welches sich beim Festwerden ausdehnt, wurde nach Versuchen von W. Thomson (*Pogg.* 81, 163; *J. B.* 1850, 47) durch einen Druck von 8·1 Atm. um 0·059° und durch einen Druck von 16·8 Atm. um 0·129° erniedrigt.

Bei verschiedenen Drucken beobachtete Bunsen (*Pogg.* 81, 562; *J. B.* 1850, 48) folgende Erstarrungspunkte:

Wallrath.		Paraffin.	
Druck.	Erstarrungspunkt.	Druck.	Erstarrungspunkt.
1 Atm.	47·7°	1	46·3
29	48·3	85	48·9
96	49·7	100	49·9
141	50·5		
156	50·9		

Zwischen weiteren Druckgrenzen fand Hopkins (*Dingl. pol. J.* 134, 314; *J. B.* 1854, 47) nachverzeichnete bedeutende Schmelzpunktsänderungen:

	Schmelzpunkt.			
Druck.	Wallrath.	Wachs.	Schwefel.	Stearin.
1 Atm.	51·1°	64·7°	107·2°	67·2°
520	60·0	74·7	135·2	68·3
793	80·2	80·2	140·5	73·8

Boussingault (*Compt. rend.* 73, 77; *Pogg.* 144, 326; *J. B.* 1871, 26) beobachtete, daß in einem Gußstahlrohr, dessen Wandung hinlängliche Dicke hatte, um als nicht ausdehnbar zu gelten, bei 4° eingeschlossenes *Wasser* während mehrerer Tage bei sehr niederen Temperaturen bis zu —24° seinen flüssigen Zustand bewahrte, welcher durch die Beweglichkeit einer mit eingeschlossenen Stahlkugel angezeigt wurde. Das Gefrieren trat ein, sobald durch Oeffnen des Rohres die Ausdehnung des Inhalts ermöglicht wurde. — Ebenso wurde nach früheren Beobachtungen von A. Mousson (*Pogg.* 105, 161; *J. B.* 1858, 69) bis zu —3° wenigstens das Gefrieren des Wassers verhindert durch Absperren desselben, so daß keine Ausdehnung stattfinden konnte, und andererseits *Eis* bei —18° durch hinlänglich starken Druck zu flüssigem Wasser umgewandelt. — Auch W. Thomson (*Phil. Mag.* [3] 37, 123; *Pogg.* 81, 163; *J. B.* 1850, 47) hatte noch früher die Senkung des Gefrierpunkts des Wassers durch Druck beobachtet, nachdem er sie theoretisch erschlossen hatte.

Die nachstehenden *latenten Schmelzwärmen* sind von Person (*Compt. rend.* 23, 162; 336, 626; 25, 334, 444; 27, 258; 29, 300; 30, 526; *Ann. Chim. Phys.* [3] 21, 295, 24, 129, 257; 27, 250; 30, 73; *Pogg.* 70, 300, 302, 388; 73, 469, 472; 74, 409, 509; 75, 460; *Ann. Pharm.* 64, 179, 181; 68, 180; 76, 97; *J. B.* 1847 u. 1848, 72 bis 84; 1849, 32; 1850, 56) beobachtet worden für die Gewichtseinheit:

	Latente Schmelzwärme.	Schmelzpunkt.	Spec. Wärme im festen Zustand.	Spec. Wärme im flüssigen Zustand.	Beobachtungsgrenzen für letztere.
Quecksilber	2·82 Atm.				
Phosphor	5·0	44°			
Blei	5·37	334	0·0314	0·0402	350° u. 450°
Schwefel	9·4	115		0·234	120° u. 150°
Jod	11·7				
Wismuth	12·4	270·5	0·0308	0·0363	280° u. 380°
Cadmium	13·6	320·7			
Zinn	14·25	235	0·0562	0·0637	250° u. 350°
Silber	21·1	1000			
Zink	28·13	433·3	0·0956		
Chlornatrium, krystall. .	40·7	28·5	0·345	0·555	33·5° u. 80°
Kaliumnitrat	47·4	339		0·332	350° u. 430°
Natriumnitrat	63·0	310·5		0·413	320° u. 430°
Eis	80·0	0	0·48		—2° u.—21°
Legirung PbSnBi² . .	5·96	96		0·036	300° u. 136°
Phosphors. Natron, kryst.	66·8	36·4	0·4077	0·7467	40° u. 80°.

Solche Körper, welche schon in merklichem Abstand von ihrem Schmelzpunkte zu erweichen beginnen, wie Butter, Talg, Wachs, nehmen dabei einen Theil der latenten Schmelzwärme auf.

Die *latente Schmelzwärme des Eises* war von Person (siehe die obige Tabelle) von Provostaye und Desains (*Ann. Chim. Phys.* [3] 8; *Pogg.* 62, 30) und von Regnault (*Ann. Chim. Phys.* [3] 8, 5; *Pogg.* 62, 42) sehr nahe = 79 gefunden worden. — J. Hess (*Petersb. Acad. Bull.* 9, 81; *J. B.* 1850, 56) stellte eine große Anzahl von Versuchen nach der Mengungsmethode mit verschieden stark erkaltetem Eis und Wasser an und fand daraus die spec. Wärme des Eises = 0·533, die latente Schmelzwärme desselben = 80·34. — Aeltere Versuche von Wilke (*Abhandl. der Schwed. Akad.* 34) hatten ergeben 72 cal; von Lavoisier und La Place (*Mém. de l'acad.* 1780) 75 cal, von Gadolin (*Nova Acta Soc. Upsal.* 5) 81·19 cal und die spec. Wärme = 0·5241.

Dissociation fester Körper.

Nach den S. 293 bis S. 299 entwickelten Vorstellungen über die Molekulargröße fester Körper hat man in der *Verdampfung fester Körper* eine Spaltung der aus einer größeren Zahl von Gasmolekülen zusammengesetzten und sich als einheitliches Ganzes bewegenden Moleküle im festen Körperzustand in die einzelnen Gasmoleküle zu erblicken. Die Spaltungstemperatur wird aber von einem Theil der Moleküle schon erreicht bei einer noch unterhalb desselben gelegenen Mitteltemperatur und der betreffende Bruchtheil ist um so größer je näher die Mitteltemperatur der Siedetemperatur liegt. Es zeigen demnach auch die festen Körper schon weit unterhalb ihres Siedepunkts eine mit steigender Temperatur zunehmende Dampfspannung in Folge einer Dissociation ihrer Moleküle in Gasmoleküle.

Versuche über die Zeitdauer der *Verdampfung und Wiederverdichtung fester Körper* hat ALEXANDER NAUMANN (*Ann. Pharm.* 159, 334; *J. B.* 1871, 38) angestellt am Anderthalbchlorkohlenstoff C^2Cl^6 und am *Naphtalin* $C^{10}H^8$ in einem für schnellere Herstellung des Temperaturgleichgewichts geeignet abgeänderten HOFMANN'schen Dampfdichtebestimmungsapparat. Der Eintritt der den plötzlich geänderten Temperaturen entsprechenden Dampfspannungen nahm kaum längere Zeit in Anspruch als die Temperaturänderung selbst. Die Verdampfungs- und Rückverdichtungszeiten fester Körper im Vacuum sind also sehr kurz. Bei den verschiedenen Versuchstemperaturen ergaben sich folgende annähernde *Dampfspannungen* für Anderthalbchlorkohlenstoff und Naphtalin:

	bei 15°	bei 78°	bei 100°	Siedepunkt.	Schmelzpunkt.
C^2Cl^6	$<$ 1 mm	13·5 mm	31 mm	182°	160°
$C^{10}H^8$	2 mm	9 mm	20·5 mm	218°	79·2°.

Zugleich gestattete das Naphtalin, welches bei bis 78° aufsteigender Temperatur fest blieb, aber nach vorherigem Schmelzen im Wasserdampfbad bei bis 78° absteigender Temperatur flüssig blieb und sich in flüssigen Tröpfchen an den Wänden des Vacuums niederschlug, die Beobachtung, daß die Dämpfe derselben Substanz bei derselben Temperatur die gleiche Spannung besitzen, unabhängig davon, ob sie aus der festen oder flüssigen Aggregatform sich entwickeln und in solche übergehen.

Mit letzterem Ergebniß stehen in Einklang frühere Versuchsresultate von REGNAULT (*Mémoires de l'académie* 1862, 26, 751 bis 760; *J. B.* 1863, 73), welcher aus der Untersuchung der Dampfspannungen von Eis und Wasser, Aethylenbromid, Benzol, Essigsäure, Cyanchlorid und des Chlorkohlenstoffs CCl^4 den Schluß zieht, daß der Uebergang eines Körpers vom festen in den flüssigen Zustand keine merkliche Aenderung in der Spannungscurve der Dämpfe hervorbringe, sondern daß diese Curve eine vollkommene Regelmäßigkeit vor und nach der Umwandlung bewahre.

Zersetzt sich ein nichtflüchtiger fester Körper durch Temperaturerhöhung in ausschließlich oder theilweise gasförmige Producte, so zeigen sich der *Dissociation* gasförmiger Verbindungen in gasförmige Zersetzungsproducte (vgl. S. 237) mehr oder weniger entsprechende Erscheinungen: Die Zersetzung beginnt schon bevor die Mitteltemperatur die eigentliche Zersetzungtemperatur erreicht hat, und die Spannung der gasförmigen Zersetzungsproducte wächst mit steigender Temperatur. Die den einzelnen Temperaturen zugehörigen Spannungen treten aber weniger rasch ein und sind auch in ihrem Betrag abhängig von den bei festen Körpern möglichen verschiedenen physikalischen Zuständen, selbst wenn für einen Theil der Substanz sich das chemische Zusammensetzungsverhältniß noch nicht geändert hat.

Die *Dissociations- und Rückbildungserscheinungen* des, einen *starren Körper* mit *gasförmigen Zersetzungsproducten* darstellenden, *carbaminsauren Ammoniums* $CH^6N^2O^2$ sind von ALEX. NAUMANN (*Ann. Pharm.* 160, 1 bis 29; *im Ausz. Deutsche Ges. Ber.* 1871, 779 u. 715; *J. B.* 1871, 115) untersucht und die Hauptergebnisse in nachstehenden Sätzen zusammengefaßt

worden: 1) Das carbaminsaure Ammonium ist unzersetzt nicht flüchtig, sondern zerfällt bei der Vergasung vollständig in Kohlensäure und Ammoniak. Es erhellt dies aus der beobachteten

Dichte der dem carbaminsauren Ammonium entstammenden Gase.

Substanzmenge.	Temperatur.	Druck.	Volum.	Dichte	
				gefunden.	berechnet für $2NH^3 + CO^2$.
0·0180gr	37°	144mm	93cbcm	0·896	0·898
0·0386	47	403	74·1	0·890	„
0·0180	78	160	95·1	0·893	„
0·0386	78	422·5	77·3	0·892	„
0·0180	100	169·5	95·5	0·891	„

Gemäß den nachher zusammengestellten Beobachtungen über die Dissociationsspannungen des carbaminsauren Ammoniums bei verschiedenen Temperaturen sind dieselben nicht weit unterhalb 0° überhaupt nicht mehr von Belang. Würde also bei irgend einer Temperatur das carbaminsaure Ammonium noch unzersetzt in Gasform bestehen können, so könnte diese nicht viel niedriger sein und würde also den Beobachtungstemperaturen vorstehender Tabelle so nahe liegen, daß bei letzteren als Mitteltemperaturen einem merklichen Bruchtheil der Moleküle Temperaturen zukommen müßten, welche den unzersetzten Zustand bedingen würden. Dann müßten aber auch die Dichten größer sein als 0·898, was nach obiger Tabelle nachgewiesenermaaßen nicht der Fall ist.

Die aus vorstehender Erörterung sich ergebende *Nichtflüchtigkeit des carbaminsauren Ammoniums in unzersetztem Zustand* wird noch besonders bestätigt durch den Umstand, daß auch bei niedrigen Temperaturen, bei welchen die Spannung gering ist, der Eintritt dieser Spannung nur äußerst langsam erfolgt, sowohl wenn der Sättigungspunkt vorher noch nicht erreicht, als auch wenn er überschritten war durch Abkühlung nach vorheriger, längere Zeit andauernder, höherer Temperatur. Bei der zuerst aufgeführten Dichtebestimmung mußte das Erhitzen des Apparats nahezu 1 St. lang fortgesetzt werden, bis das Volum constant wurde, wiewohl die Umstände einer raschen Vergasung möglichst günstig waren. Ein solches Verhalten zeigt sich nicht bei der bloßen Verdampfung unzersetzt flüchtiger fester Körper (siehe S. 384).

2) Den Zersetzungsproducten des carbaminsauren Ammoniums kommt eine für jede Temperatur constante, wenn auch in ihrem jedenfalls langsamen Eintritt unter Umständen überaus verzögerte, Dissociationsspannung als Gleichgewichtsspannung zu, bei welcher unter den verschiedensten sonstigen Verhältnissen stets in gleichen Zeiten eben so viel Moleküle des carbaminsauren Ammoniums zersetzt werden, als sich aus den Zersetzungsproducten zurückbilden. 3) Die Dissociationsspannungscurve des carbaminsauren Ammoniums ist eine stetige und zeigt einen bei steigenden Wärmegraden zunehmenden Spannungszuwachs für gleiche Temperaturerhebungen, wie die Dampfspannungscurven von flüssigen und festen Körpern. Es lehren dieß folgende aus einigen Hundert Beobachtungen mehrerer Versuchsreihen abgeleitete Spannungswerthe:

Dissociationsspannungen des carbaminsauren Ammoniums $CH^6N^2O^2$.

Temperatur	Dissociations-spannung	Temperatur	Dissociations-spannung	Temperatur	Dissociations-spannung	Temperatur	Dissociations-spannung
—15°	2·6 mm	10°	29·8 mm	26°	97·5 mm	42°	278 mm
—10	4·8	12	34	28	110	44	316
5	7·5	14	39	30	124	46	354
0	12·4	16	46·5	32	143	48	402
2	15·7	18	53·7	34	166	50	470
4	19	20	62·4	36	191	55	600
6	22	22	72	38	219	60	770
8	25·7	24	84·8	40	248		

Aus den unter verschiedenartigen Umständen (bei verschiedenen Temperaturen, bei verschiedenen anfänglichen Abständen der Spannung über und unter der Gleichgewichtsspannung, in Röhren von verschiedenen Dimensionen, bei verschiedener Ausdehnung des Beschlags von festem carbaminsaurem Ammonium auf der Innenwand des Vacuums) ausgeführten Beobachtungen und Versuchsreihen über die Zeitdauer der Dissociation und Rückbildung des carbaminsauren Ammoniums sind ferner folgende allgemeinere Ergebnisse hervorzuheben: 4) Die Dissociation und Rückbildung des carbaminsauren Ammoniums geht überaus langsam vor sich, insofern der Eintritt der einer bestimmten Temperatur zugehörigen Gleichgewichtsspannung Stunden bis Tage in Anspruch nimmt, je nach dem Verhältniß der von dem festen carbaminsauren Ammonium gebotenen Oberfläche zum Rauminhalt des Vacuums, welch letzteres in fingerdicken und höchstens 1·1 m langen Glasröhren über Quecksilber hergestellt wurde. 5) Die Zeitdauer nicht nur der Dissociation sondern auch der Rückbildung des carbamins. Ammoniums wird bedeutend verkürzt durch Vergrößerung der Oberfläche des überschüssigen carbamins. Ammoniums. 6) Die Dissociationsgeschwindigkeiten und Rückbildungsgeschwindigkeiten sind unter sonst gleichen Verhältnissen um so kleiner, je mehr sich die jeweilige Spannung der Gleichgewichtsspannung steigend oder fallend nähert. 7) Die Dissociationsgeschwindigkeiten scheinen unter sonst gleichen Verhältnissen, worunter namentlich auch gleicher Abstand von der Gleichgewichtsspannung mit einbegriffen sein soll, bei höheren Temperaturen größer zu sein als bei niederen; es wäre dieß ein auch aus der mechanischen Gastheorie sich ebenfalls leicht folgerndes Ergebniß. 8) Die Erklärung der langen Dissociationszeit und Rückbildungszeit des carbaminsauren Ammoniums dürfte — abgesehen von dem für die Rückbildung erforderlichen gleichzeitigen Zusammentreffen von 2 Molekülen Ammoniak und 1 Molekül Kohlensäure in für die Vereinigung günstigen Bewegungszuständen — theilweise in der nothwendigen Umlagerung elementarer Atome bei der Zersetzung wie Rückbildung zu suchen sein und keineswegs in dem festen Aggregatzustande des carbaminsauren Ammoniums an sich, da die Zeitdauer der Verdampfung und Wiederverdichtung fester Körper eine sehr kurze ist (vergl. S. 384).

Am *Kalkspath* hat H. DEBRAY (*Compt. rend.* 64, 603; *J. B.* 1867, 85) gezeigt, daß auch bei solchen festen Körpern, die durch directe Vereinigung eines flüchtigen mit einem nicht flüchtigen Körper sich bilden, die Dissociationstension 1) bei einer bestimmten Temperatur constant ist, 2) mit der Temperatur wächst und 3) unabhängig von dem Zustande der Zersetzung ist, da die Gegenwart von überschüssigem Aetzkalk die in folgender Zusammenstellung gegebenen Erscheinungen nicht ändert:

Temperatur:	350°	440°	860°	1040°
Dissociationstension:	0	unmerklich	85 mm.	510 bis 520 mm.

Auf die Dissociation hat A. LAMY (*Compt. rend.* 69, 347; *J. B.* 1869, 134) den Vorschlag zur Construction eines *Dissociationspyrometers* gegründet, in welchem als Maaßstab für die beiläufig mit 800° beginnenden Temperaturen die mit denselben wachsenden Dissociationsspannungen des gepulverten Marmors dienen, welche durch ein Manometer angezeigt werden. Nach den Versuchsergebnissen von ALEX. NAUMANN (vgl. S. 386) über die Zeitdauer der Dissociation und Rückbildung des carbaminsauren Ammoniums möchte dem vorgeschlagenen Instrument jedenfalls kein hoher Grad von Empfindlichkeit zukommen. Bezüglich der Bestreitung der Anwendbarkeit eines Dissociationspyrometers und des nacherwähnten Dissociationsthermometers siehe unten die Untersuchungen von WEINHOLD.

Auch die *Verbindung von Ammoniak mit Chlorcalcium* $CaCl^2, 8NH^3$, deren Dissociationstensionen zwischen 0° und 46·2° von 120 mm bis 1551 mm schwanken, hat A. LAMY (*Compt. rend.* 70, 393; *J. B.* 1870, 137) in ähnlicher Weise zur Construction eines *Dissociationsthermometers* benutzt. Für andere Theile der Thermometerscale wären andere der von F. ISAMBERT (*Compt. rend.* 66, 1259; *J. B.* 1868, 182) auf ihre Dissociationsspannungen untersuchten Verbindungen des Ammoniaks mit Chlorüren und anderen Salzen zu wählen, welche bei gleichbleibender Temperatur constante, mit steigender Temperatur wachsende Dissociationsspannungen geben, auch wenn ein beträchtlicher Theil des Ammoniakgases entfernt wird. Es gehören hierher $AgCl,2NH^3$; $2AgCl,3NH^3$; $CaCl^2,4NH^3$; $CaCl^2, 8NH^3$; $CaJ^2,6NH^3$; ferner $ZnCl^2,6NH^3$ und $MgCl^2,6NH^3$, welche durch Erhitzen in die Verbindungen $ZnCl^2,4NH^3$ und $MgCl^2,4NH^3$ übergehen, sowie $Hg^2Cl^2,2NH^3$. (Vergl. bei „Absorption durch feste Körper").

Behufs Prüfung der Anwendbarkeit der von LAMY vorgeschlagenen Dissociations-Thermometer und -Pyrometer hat A. F. WEINHOLD (*Programm der höheren Gewerbschule zu Chemnitz*, Ostern 1873, S. 34 bis 38; *Pogg.* 149, 217 bis 225; *J. B.* 1873, 113) Beobachtungen über die *Dissociations*spannungen der von Ersterem angewandten Verbindungen angestellt. Beim *Chlorcalciumammoniak* erforderte der Eintritt des Gleichgewichtszustands bei irgend einer Temperatur zwischen 0° und 40° so lange Zeit, daß schon aus diesem Grunde eine Verwendung der Dissociation zu Temperaturmessungen unstatthaft erscheint. Die graphische Darstellung der Beobachtungen ergab für steigende und fallende Temperatur ganz verschiedene Curven. Beim *Calciumcarbonat* bewirkte eine Kohlensäureentziehung anfangs eine Druckvergrößerung und erst bei weiterer Fortsetzung eine Druckabnahme. Der beobachtete Druck war in allen Fällen weit größer als bei DEBRAY (vergl. oben), auch zeigten sich plötzliche Vergrößer-

ungen im Anwachsen des Drucks oder abwechselndes Ab- und Zunehmen desselben ohne merkliche Temperaturschwankungen.

Ein *wasserhaltiges Salz* hat nach Versuchen von H. Debray (*Compt. rend.* 66, 194; *J. B.* 1868, 75) für jede Temperatur eine Dissociationstension, deren Maaß die Spannung des bei dieser Temperatur abgegebenen Wasserdampfes ist. In der folgender Tabelle ist neben der Spannung f des von dem phosphorsauren Natron ausgegebenen Wasserdampfes das Verhältniß $\frac{f}{F}$ dieser Spannung zur Maximalspannung des Wasserdampfes bei derselben Temperatur aufgeführt. Dieses Verhältniß mißt den hygrometrischen Zustand eines begrenzten Raumes, in welchem eine hinreichende Menge des Salzes bei der entsprechenden Temperatur verwittert und scheint auch bei allen anderen Salzen, wenigstens unter 12 bis 15°, regelmäßig mit der Temperatur zu wachsen.

Dissociationstension des phosphorsauren Natrons.

Temperaturen	mit 7 bis 12 H^2O		mit etwas weniger als 7 H^2O	
	f	$\frac{f}{F}$	f	$\frac{f}{F}$
12·3°	7·4 mm	0·694	4·8 mm	0·452
16·3	9·9	0·717	6·9	0·500
20·7	14·1	0·776	9·4	0·517
24·9	18·2	0·777	12·9	0·551
31·5	30·2	0·819	21·3	0·618
36·4 *)	39·5	0·877	30·5	0·678
40·0	50·0	0·901	41·2	0·750

*) Das Salz ist geschmolzen.

Das Verwittern der Salze unterscheidet sich durch eine bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit von der Dissociation des kohlens. Kalkes (vgl. S. 387), indem die Spannung des von einem verwitternden Salz bei einer bestimmten Temperatur ausgegebenen Wasserdampfes nicht absolut unabhängig von der Menge des in dem Salze zurückgebliebenen Wassers ist. So verhält sich das phosphors. Natron des Handels $Na^2HPO^4 + 12H^2O$ in der ersten Phase seiner Zersetzung wie eine Verbindung von Wasser mit dem Phosphat $Na^2HPO^4 + 7H^2O$, welches man erhält, wenn man das Salz oberhalb 30° krystallisiren läßt; ist durch Wasserverlust die Zusammensetzung des Salzes erreicht, so findet eine Dissociation mit geringerer Dampftension statt. Da der Luftdruck keinen merklichen Einfluß auf die Spannung der sich bildenden Wasserdämpfe ausübt, *so verwittert ein Salz* im unbegrenzten Luftraum, wenn die Spannung seines Dampfes diejenige des Wasserdampfes in der Luft bei der herrschenden Temperatur übertrifft; umgekehrt zieht ein verwittertes Salz Wasser aus der Luft an, wenn die Spannung des in der Luft enthaltenen Wasserdampfes größer ist als diejenige des Dampfes, welchen das verwitterte Salz bei derselben Temperatur ausgiebt. Die an der Luft nicht verwitternden wasserhaltigen Salze geben bei gewöhnlicher Temperatur Dampf von geringerer Spannung ab, als die gewöhnliche Wasserdampfspannung in der Luft ist.

Nach Debray zeigt das Glaubersalz $Na^2SO^4,10H^2O$ während der ganzen Dauer des Schmelzens bei 33° keine Aenderung der Wasserdampfspannung, eben so verhält sich Soda, $Na^2CO^3 + 10H^2O$, bei 34·5° und unterschwefligs. Natron mit 5 Mol. Wasser gegen 48°. Das Schmelzen dieser Salze gleicht dem des Eises, welches nach Gay-

Lussac auch ohne Aenderung der Dampfspannung statthat. Besonders bemerkenswerth ist diese Eigenschaft für das Glaubersalz, da dasselbe bei 33° und darüber eine Flüssigkeit liefert, in welcher sich immer eine gewisse Menge wasserfreis Sulfat absetzt. Diese Aenderung der Constitution des Salzes ist demnach nicht durch eine Aenderung in der Dampfspannung bedingt. Vgl. auch S. 384.

Später sind die *Dissociationsspannungen wasserhaltiger Salze* von G. Wiedemann (*Pogg.* 1874, *Jubelbd.* 474; *J. pr. Chem.* [2] 9, 338) untersucht worden. Die Temperatur wurde vor der Beobachtung etwa 1/2 Stunde lang constant erhalten, da sich die Wärme nur langsam den Krystallen bei der geringen Leitungsfähigkeit mittheile. Nach den ersten 10 Minuten änderte sich indeß der Stand des Quecksilbers nur sehr langsam. Trotz der angewandten Vorsicht zeigten sich oft Unregelmäßigkeiten in den Resultaten und namentlich bei niederen Temperaturen weichen die beobachteten Spannkräfte zuweilen wenig von denen des reinen Wasserdampfes ab. Constante Resultate werden nur erhalten, wenn die Krystalle vor dem Einlegen in die Röhren längere Zeit im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrocknet werden, so daß sie auf ihrer Oberfläche Spuren von Verwitterung zeigten. Nachstehend sind gefundene Mittelwerthe auszugsweise mitgetheilt:

Schwefelsaure Magnesia.

Temperatur:	24·3°	35	40	40·2	50	60	70·4	80
Spannung:	17·8 mm	35·6	47·2	46·3	75·7	122·5	190·3	276

Schwefelsaures Zinkoxyd.

Bei 80·5° schmelzen die Krystalle.

Temperatur:	16·5°	30	40	40	50	50	60	70	75	85·5	88
Spannung:	113·9 mm	20·3	44·2	43·6	73·1	74·3	116·6	170·8	221·2	376·4	427

Schwefelsaures Cobaltoxydul.

Temperatur:	22·1°	35	35	45	45	55	65	75	75	85	90
Spannung:	15·9 mm	34·6	35·6	62·3	65	106	168·2	252·6	254·7	377.4	447·9

Schwefelsaures Nickeloxydul.

Temperatur:	25°	35	35	45	55	65	65	75	83
Spannung:	19·3 mm	36·4	38·4	63·7	105·6	163.8	165·9	251·6	342·5

Schwefelsaures Eisenoxydul.

Temperatur:	20°	30	40·2	40·4	50	55·2	60	65	65	75	85	93·5
Spannung:	10·9 mm	20·3	40·1	14·1	74·8	103·5	131·3	163·4	160·9	263·9	397·7	548·9

Wiedemann meint, daß nach diesen und vielen anderen Beobachtungen die bei demselben Salze erhaltenen Resultate, selbst wenn sie bei den niederen Temperaturen ein wenig von einander abweichen, doch bei den Temperaturen über 30 bis 35° sehr gut mit einander übereinkommen. Ferner ergebe sich, daß die Spannkraft des Krystallwassers von der Gesammtmenge des verwendeten Salzes und des den Dämpfen gebotenen Raumes unabhängig ist, wenn überhaupt die Wassermenge, welche von der Oberfläche des Salzes entweichen kann, genügt, um jenen Raum unter den obwaltenden Umständen mit Dampf zu sättigen. Ueber dem Schmelzpunkt steigen die Spannkräfte schneller an, als unter demselben. Indeß ist beim Schmelzpunkt selbst kein plötzlicher Sprung in den Spannkräften zu beobachten.

Experimentaluntersuchungen über die *Zersetzung und Rückbildung wasserhaltiger Salze* haben Alex. Naumann (*Deutsch. Ges. Ber.* 1874, 1573) bezüglich der Dampfspannungen der letzteren zu einem abweichenden Ergebnisse geführt, als zu welchem Debray (S. 387) und neuerdings Wiedemann (S. 389) gelangt sind, wie er glaubt in Folge unzureichender Dauer ihrer Beobachtungen bei den jeweiligen Versuchstemperaturen. Derselbe erläutert das Verhalten des Kupfervitriols, welcher Körper wegen des Farbenwechsels bei Abgabe und bei Wiederaufnahme von Wasser eine eingehendere Beobachtung und weitergehende Schlüsse gestattet. Der Schwerpunkt seiner Versuchsergebnisse liegt darin, *dass sich für eine bestimmte Temperatur eine constant bleibende Spannung eines wasserhaltigen Salzes nicht beobachten lässt.* Aus theoretischen Gründen sollte zwar einem wasserhaltigen Salze bei gleicher und gleichbleibender Beschaffenheit in allen seinen Theilen für jede Temperatur eine ganz bestimmte Dampfspannung zukommen. Aber die durchweg gleiche und gleichbleibende Beschaffenheit läßt sich praktisch wohl kaum erreichen oder festhalten. Indem nämlich beim Erwärmen Wasser abgegeben und von Anfangs entwässerten Theilen theilweise auch wieder aufgenommen wird, ändert sich fortwährend der Zustand des erwärmten Krystalls oder Salzes und damit auch die Dampfspannung, wie das Verhalten des Kupfervitriols lehrt. Setzt man nämlich einen im Vacuum des Hofmann'schen Dampfdichtebestimmungsapparats befindlichen *Kupfervitriol*krystall der Temperatur des Dampfs von siedendem Alkohol aus, so färben sich, bei hinreichender Größe des Krystalls im Vergleich zum Rauminhalt des Vacuums, zunächst einzelne Stellen weiß, und zwar vorwiegend diejenigen, welchen durch ihre Berührung mit dem Quecksilber oder der Glasrohrwand zuerst die Wärme zugeführt wurde. Unter allmählich langsamer werdender Zunahme der Spannung breiten sich die hellen Stellen immer mehr aus und entstehen auch an vorher unangegriffenen Theilen der Krystalloberfläche. Aber selbst nach stundenlanger Beobachtung wächst die Spannung immer noch, wenn auch sehr langsam, während das Weiß der ursprünglich angegriffenen Stellen in ein Schmutzigweiß bis Grünweiß übergegangen, dagegen der Krystall bis in größere Tiefe angegriffen worden ist. Dabei kann es vorkommen, daß einzelne Flächen des Krystalls ganz blau geblieben sind, und daß bei Wiederholung des Versuchs nach vorherigem langsamen Erkalten, wodurch sich die angegriffenen Stellen wieder bläulich färbten, gerade die früher unveränderten Flächen nun in erster Linie in Anspruch genommen werden.

Die erwähnte Dunkelung der früheren Angriffspunkte der Zersetzung in Folge der Wiederaufnahme von Wasser bei fortwährender Zunahme der Dampfspannung lehrt, daß dem wasserärmeren Kupfersulfat eine niedrigere Spannung zukommt, als dem noch nicht entwässerten Kupfervitriol, und daß von einer Gleichgewichtsspannung erst dann die Rede sein könnte, wenn durch theilweise Entwässerung der noch unzersetzten Krystalltheile und durch Wiederaufnahme von Wasser von Seiten der vorher und stärker entwässerten der Zustand der einzelnen Theile der Salzmasse

ein ganz gleichmäßiger geworden wäre, wozu wochen- oder gar monatelanges Erwärmen auf die nämliche Temperatur erforderlich sein würde.

Ist der Krystall verhältnißmäßig klein, aber immerhin noch bedeutend größer, als nöthig wäre, um den dargebotenen Raum vollständig mit Wasserdampf bei gegebener Temperatur zu sättigen, so wird sehr rasch die ganze Oberfläche angegriffen, um aber dann ebenfalls bei fortwährend steigender Dampfspannung allmählich wieder dunkler zu werden. Nach stundenlangem Erhitzen geht die Zunahme der Spannung so langsam vor sich, daß man versucht sein könnte, den Eintritt eines Gleichgewichtszustandes anzunehmen, wie z. B. in den unten mitgetheilten Versuchsreihen bei 78°. Von der Irrigkeit einer solchen Annahme konnte man sich jedoch überzeugen durch geduldige längere Beobachtung bei freilich schwierig zu erhaltender, lange Zeit ganz gleichbleibender Temperatur, oder durch eine geringe Temperaturerniedrigung, wie in den Versuchsreihen *IX* und *VII*, welche keine Abnahme, sondern nach einiger Zeit eine Zunahme der Spannung ergaben, zum Beweise, daß bei der vorhergehenden höheren Temperatur ein Gleichgewicht noch nicht erreicht war.

Wie bei den nämlichen Temperaturen in verschiedenen Versuchsreihen die nach gleichen Zeiten eintretenden Dampfspannungen nicht übereinstimmen, so sind dieselben auch bei Wiederholung des Versuchs mit der nämlichen eingeführten Salzmenge verschieden. Die stärkste Veränderung der Gestalt und Structur tritt durch Wiederaufnahme von Wasser nach dem Erkalten ein. Bei Wiederholung des Versuchs ergiebt sich dann unter sonst gleichen Versuchsbedingungen für die nämliche Temperatur rascher die gleiche und dann eine höhere Dampfspannung, wie die Versuchsreihe *IX* erkennen läßt, und wogegen die Versuchsreihe *VII* nicht angezogen werden darf, da hier bei Wiederholung des Erwärmens durch Hängenbleiben des Krystalls im Vacuum an den Glasrohrwänden die vorher auch durch die Berührung mit dem Quecksilber sehr wirksam vermittelte Wärmezuleitung erschwert war. Leitet man das Erkalten so, daß das Wasser sich nicht oben im Vacuum niederschlägt und dann nach und nach von dem Krystall unter Bildung vielfacher Erhebungen und Zerklüftungen wieder aufgewonnen wird, sondern daß dasselbe möglichst zwischen der Glasrohrwand und dem aufsteigenden Quecksilber eingeschlossen und so der Einwirkung auf den Krystall entzogen wird, so bleibt letzterer seiner früheren Beschaffenheit näher und giebt bei wiederholtem Erwärmen ähnlichere Dampfspannungsverhältnisse, wie Versuchreihe *X* zeigt im Vergleich zu den anderen Versuchsreihen. Schon bei gewöhnlichen Zimmertemperaturen zeigten klare, ringsum gut ausgebildete Krystalle mit scharfen Kanten und glatten Flächen eine geringere Spannung, als weniger gut ausgebildete oder gar mit Bruchflächen behaftete Krystalle. Auch ging in den einzelnen Versuchsreihen beim Wiederabkühlen von höherer Temperatur auf gewöhnliche die Spannung nie wieder auf den niedrigeren Betrag derjenigen des über gewöhnliche Temperatur noch

nicht erwärmten und dadurch in seiner ursprünglichen Structur und Beschaffenheit noch nicht wesentlich veränderten Krystalls zurück.

Als Belege für die vorhergegangenen Ausführungen seien nachstehende Auszüge aus einigen der durchgeführten Versuchsreihen mitgetheilt, bei welchen sich das Thermometer im Glasmantel des Apparats befand. Die unter „Dauer" angegebenen Zeiten liegen zwischen der betreffenden Ablesung und der nächstvorhergehenden; die links davon stehenden Temperaturen herrschten entweder während dieser ganzen Zeit oder traten statt der um ein oder höchstens einige Zehntel Grad tieferen nächstvorhergehenden Temperatur allmählich ein, wie dies aus dem etwas umfassender mitgetheilten Temperaturgang des Alkoholdampfs in der Versuchsreihe *VII* ersichtlich ist. Die erste Beobachtung zählt nach Einbringung des Krystalls in das Vacuum. Die beim Einführen des Salzes in das offene Ende der mit Quecksilber gefüllten Röhre unvermeidlichen kleinen Fehler können die Bedeutung der aus nachstehenden Ergebnissen zu ziehenden Schlüsse nicht wesentlich beeinflussen, wie eine aufmerksame Vergleichung der einzelnen Versuchswerthe selbst lehrt.

Hauptergebnisse der Versuchsreihe IX.

Ein 0·141 Grm. schwerer, klarer Kupfervitriolkrystall mit glatten Flächen und scharfen Kanten, der vorher 30 Min. im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure gelegen hatte.

Temperatur.	Dauer.	Beobachtete Spannung in mm.	Spannung des gesättigten Wasserdampfs.	Volum des Vacuums in cbcm	Bemerkungen.
15°	3 Min.	1	12·7	—	
9·6°	1 Tag	1	8·9	—	
16°	4 St.	1	13·6	—	
76·5°	15 Min.	120·3	—	—	Der auf dem Quecksilber schwimmende Krystall war nach wenigen Minuten auf der Oberfläche weiß.
77·8°	1 St.	166·5	—	—	
78°	15 Min.	172	—	—	
78°	15 Min.	175	—	—	
78°	15 Min.	178	—	—	Der Krystall war schmutzig weiß und noch ziemlich scharfkantig.
78°	15 Min.	181	—	—	
78°	15 Min.	183·5	326.8	—	
78·1°	1St.15Min.	189	—	—	Der Krystall war grünlich weiß und zeigte hier und da, besonders um die Kanten herum, Erhebungen, in Folge der Wiederaufnahme von Wasser.
78·2°	30 Min.	191	—	52·5	
10°	1 Tag	7·2	9·2	—	Der blauweiß und blaugrün gewordene Krystall zeigte vielfache Erhebungen und Ausblühungen.
14·5°	3 St.	84·4	12·3	—	
77·9°	30 Min.	172·5	—	—	Der Krystall hatte keine scharfen Kanten und keine ebenen Flächen mehr, sondern war mit einer theilweise etwas abgelösten Kruste von grünweißer und grünblauer Farbe überzogen.
78·1°	30 Min.	182·5	—	—	
78·3°	30 Min.	196	—	—	
Kurze Unterbrechung des Erwärmens.					
77·5°	5 Min.	190	—	—	
77·7°	5 Min.	190	—	—	

Temperatur.	Dauer.	Beobachtete Spannung in mm.	Spannung des gesättigten Wasserdampfs.	Volum des Vacuums in cbcm	Bemerkungen.
78°	10 Min.	191	—	—	
78°	5 Min.	191·5	—	—	
78°	5 Min.	192	—	—	
78°	5 Min.	192·5	326·8	—	
9.5°	1 Tag	6·8	8·9	—	
16°	3 St.	7 8	13·6	—	
78·3°	20 Min.	193	—	—	Die hellere, lockere Kruste des Krystalls war hier und da zerklüftet und gestattete einen Einblick auf den blauen Kern.
78·5°	50 Min.	199	—	54	
Kurze Unterbrechung des Erwärmens.					
76°	5 Min.	193	—	—	
77°	5 Min.	196	—	—	
77·7°	10 Min.	197	—	—	
78°	10 Min.	197·8	326·8	—	
78·2°	10 Min.	199	—	54	
10°	1 Tag	8·6	9·2	—	
8·8°	1 Tag	7·4	8·5	—	Der Krystall war in mehrere Stücke gesprungen und zeigte im Inneren eine noch blaue Schicht, die von den Stellen aus, wo früher die weißblaue Kruste geborsten war, ebenfalls von weißblauer Masse durchsetzt wurde.
14·4°	3 St.	11	12·2	—	

Hauptergebnisse der Versuchsreihe X.

Ein 0·175 Grm. schwerer, klarer Kupfervitriolkrystall mit glatten Flächen und scharfen Kanten, welcher durch 5tägiges Liegen im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure an der Oberfläche grünweiß geworden war.

Temperatur.	Dauer.	Beobachtete Spannung in mm.	Spannung des gesättigten Wasserdampfs.	Volum des Vacuums in cbcm	Bemerkungen.
77·6°	5 Min.	116	—	—	
77·7°	15 Min.	154	—	—	
77·8°	30 Min.	177	—	53	
77·9°	50 Min.	188	—	55	Der Krystall war schmutzig weiß, hier und da mit grünweißen Streifen und Farben. Die Kanten waren noch ziemlich scharf und die Flächen eben.
78°	1 St.	191	326·8	55·9	
11°	1 Tag	3·5	9·9	—	Beim langsamen Zurückgehen der Temperatur hatten sich nach 15 Minuten Erhebungen auf den Flächen gebildet, und längs einer Kante war die äußere Kruste aufgesprungen. Später hatte der Krystall im Ganzen eine hellblaue Farbe. Der Krystall hatte aber viel geringere Gestaltsänderungen erlitten, als sonst, weil das Abkühlen so geleitet worden war, daß sich das Wasser nicht wie sonst vorwiegend oben im Va-
13·3°	3 St.	3·6	11·4	etwa 20	
77·5°	5 Min.	126	—	—	
77·7°	35 Min.	174·5	—	—	
77·8°	40 Min.	180·5	—	—	
Kurze Unterbrechung des Erwärmens.					
77·7°	10 Min.	182	—	54·3	
78·3°	30 Min.	185	—	—	
77·9°	50 Min.	188·2	—		

Temperatur.	Dauer.	Beobachtete Spannung in mm.	Dampfspannung des gesättigten Wasserdampfs.	Volum des Vacuums in cbcm	Bemerkungen.
78°	10 Min.	**189·2**	326·8	—	cuum ansetzte und dann von dem Salz nach und nach wieder aufgenommen werden konnte, sondern großentheils zwischen der Glasrohrwand und dem aufsteigenden Quecksilber eingeschlossen wurde. Dieser geringen Verschiedenheit in der Beschaffenheit des wasserhaltigen Salzes mag die Annäherung der Ergebnisse beim wiederholten Erwärmen im Alkoholdampf an diejenigen beim ersten Erwärmen zuzuschreiben sein.
10·6°	1 Tag	3	9·5	—	
8·7°	2 Tage	3	8·4	—	

Hauptergebnisse der Versuchsreihe VII.

Ein größerer Krystall von käuflichem, reinem Kupfervitriol, der 1 Tag im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure sich befunden hatte und danach an den Kanten einige hellere Fleckchen zeigte.

Temperatur.	Dauer.	Beobachtete Spannung in mm.	Dampfspannung des gesättigten Wasserdampfs	Volum des Vacuums in cbcm	Bemerkungen.
18°	1 Min.	9	15·4	—	
18·7°	1 St.	9	16·0	—	
19·5°	unbestimmt	9·7	16·7	—	
41·6°	20 Min.	5·3	59·5	—	Es wurde durch den Dampf einer siedenden Mischung von Alkohol und Schwefelkohlenstoff erwärmt.
77·2°	10 Min.	132	—	45	Der Krystall bekam weiße Fleckchen, besonders an den Berührungsstellen mit dem Quecksilber.
77·7°	20 Min.	205·6	—	57·5	Die weißen und nachher grünlich weißen Flecken auf einer in erster Linie angegriffenen Krystallfläche wurden durch ihre Ausbreitung immer mehr zusammenhängend. Einige vom Krystall abgelöste Flitter schwammen weiß auf dem Quecksilber.
77·9°	20 Min.	217	—	60·5	
78°	20 Min.	220	—	60·5	Die erwähnte Krystallfläche hatte ein matteres Weiß angenommen, auf den anderen noch blauen waren hier und da weiße Pünktchen entstanden, die sich in der Folge immer mehr zu Flächen ausbreiteten, während die früher angegriffenen Stellen durch Grünlichweiß in Grünblau übergingen.
78°	10 Min.	222	—	—	
78°	10 Min.	223	—	—	
78°	10 Min.	224	—	—	
78°	5 Min.	224·5	—	—	
78°	30 Min.	**224·5**	326·8	—	

Temperatur.	Dauer.	Beobachtete Spannung in mm.	Dampfspannung des gesättigten Wasserdampfs.	Volum des Vacuums in cbcm.	Bemerkungen.
18°	1 Tag	15	15·4	—	Der Krystall war hellblau geworden, an wenigen Stellen und besonders in der Nachbarschaft des Quecksilbers grünblau. Aus den kleinen Flittern auf dem Quecksilber und an der Glaswand waren Lösungströpfchen geworden.
18·8°	7 St.	16	16·1	—	
77·7°	20 Min.	181·3	—	53	Der Krystall blieb beim Sinken des Quecksilbers schiefquer im Glasrohr hängen, und es entstanden die weißen Stellen zuerst von den Berührungspunkten mit dem Glasrohr aus und ferner vorwiegend an rauhen Kanten und Ecken. Die dann vorwiegend angegriffene Fläche war eine andere, als beim früheren ersten Erhitzen im Alkoholdampf.
77·8°	20 Min.	206·8	—	—	
77·9°	10 Min.	211·5	—	—	
77·9°	45 Min.	217	—	61.5	Der Krystall fiel schließlich wieder herunter auf das Quecksilber.
Kurze Unterbrechung des Erwärmens.					
77·75°	5 Min.	210	—	—	
77·75°	25 Min.	217·5	—	—	
77·9°	40 Min.	220	—	—	
78°	25 Min.	221	—	—	
19·5°	1 Tag	16·6	16·7	—	Während des Erkaltens wurden die zuletzt angegriffenen Stellen mattweiß, die früheren grünlichweiß, die ältesten grünblau. Dann bekamen die früheren Flecken ein helleres Blau. Es waren Lösungströpfchen vorhanden.
19·8°	1 Tag	17·1	17·2	—	
76·8°	5 Min.	123	—	—	
77·6°	35 Min.	203·5	—	—	
77·9°	1 St.	216·5	—	—	
77·9°	50 Min.	281	—	—	
Kurze Unterbrechung des Erwärmens.					
77°	—	190·5	—	—	
77·25°	15 Min.	207	—	—	
77·9°	55 Min.	218	—	—	
77·9°	20 Min.	219	—	—	
78°	30 Min.	220	326·8	—	
18·7°	3 Tage	16	16·0	—	
16°	4 Tage	13	13·6	—	Erhitzung durch Wasserdampf. Einzelne Flächen zeigten nur noch wenige blaue Stellen; eine dem Quecksilber zugewandte war in der Mitte noch ganz blau.
99°	10 Min.	482	—	109	
99°	20 Min.	564	733	128	
99·4°	20 Min.	597	—	—	Die angegriffenen Stellen waren vom Weiß mehr in's Grüne übergegangen.
99·5°	40 Min.	652	—	149	Der Krystall war ziemlich gleichmäßig hellblau, die vorher stark angegriffenen Stellen mehr grünlich, wie auch ein kleinerer auf dem Quecksilber schwimmender Brocken.
16·5°	2 Tage	13·6	14·0	—	Der Krystall war hellblau und zerklüftet.
99·5°	10 Min.	581	—	—	Der Krystall zerbröckelte durch Erschütterung in hellblaue Stückchen.
99·6°	25 Min.	653	—	—	
99·7°	1 St. 30 Min.	664	—	—	
99·7°	1 St.	664	752	—	

Hauptergebnisse der Versuchsreihe VI.

2·1 Grm. *gepulverter* käuflicher, reiner Kupfervitriol, welcher in ein Glasröhrchen eingefüllt war und sich 24 Stunden im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure befunden hatte.

Temperatur.	Dauer.	Beobachtete Spannung in mm.	Spannung des gesättigten Wasserdampfs.	Bemerkungen.
14·6°	6 St.	9·3	12·3	
18·1°	1 Tag	> 11	15·6	
77·5°	40 Min.	219	—	Das Volum des Vacuums betrug 99 cbcm.
14°	5 St.	13·5	11·9	
15·8°	1 Tag	> 10	13·4	
77·2°	20 Min.	212	—	
77·5°	1 St. 30 Min.	233	—	Noch zunehmend.
10·8°	1 Tag	10	9·7	
17·7°	2 Tage	9·2	15·1	
78·1°	1 St. 15 Min.	233·5	—	Noch zunehmend.
16·2°	1 Tag	9·2	13·7	
14°	1 Tag	8·5	11·9	
9·4°	2 Tage	8·2	8·8	
5°	1 Tag	7·2	6·5	
13°	3 St.	8·1	11·1	
17·5°	2 Tage	9	14·9	
17°	2 Tage	9·2	14·4	
18°	1 Tag	9·5	15·4	
77·8°	45 Min.	233·5	—	
15°	2 Tage	9·5	12·7	
16·5°	1 Tag	8·9	14·0	
99·5°	1 St. 15 Min.	645·5	—	Es wurde mit Wasserdampf erhitzt.
99·5°	55 Min.	648·5	—	
—	1 Tag	—	—	
77·4°	40 Min.	228·5	—	
Kurzes Erhitzen im Wasserdampf.				
77·3°	2 St. 5 Min.	223·2	—	*Fallend*, nach kurzem vorgängigem Erhitzen im Wasserdampf, in den letzten 15 Min. constant. Der Kupfervitriol unten im Röhrchen, welches in das Quecksilber etwas eintauchte, war beim Erhitzen im Wasserdampf weiß und während des Erhitzens im Alkoholdampf wieder blaugrün geworden. Durch die erschwerte Berührung mit dem in einem Glasröhrchen befindlichen Kupfervitriolpulver war die Wiederaufnahme des bei 99·5° reichlich abgegebenen Wassers bei gewöhnlicher Temperatur jedenfalls sehr verzögert.
17·5°	1 Tag	17	14·9	
16·5°	1 Tag	16	14·0	
77·7°	40 Min.	230	—	
16·8°	1 Tag	16·5	14·2	
78°	20 Min.	234	—	
13·5°	1 Tag	16·2	11.5	
Kurzes Erhitzen im Wasserdampf.				
78°	1 St. 30 Min.	240	—	*Fallend* u. s. w. (wie vorhin).
12·8°	2 Tage	15	11	
13·5°	1 Tag	15·1	11·5	
78°	1 St. 15 Min.	233	—	
78°	15 Min.	234	326·8	
15·6°	1 Tag	16·5	14·0	
14°	1 Tag	15·7	12·0	
13·5°	2 Tage	12·6	11·5	

Aehnliche Verhältnisse wie diese beim Kupfervitriol beobachteten fand K. KRAUT (nach einer brieflichen Mittheilung) beim *Gyps* bei 100°:

Angewandte Menge, mg.	Wasserverlust in Proc.	Spannung mm.	Volum des Vacuums cbcm.
4·2	19·36	13·43	78·2
13·62	15·79	33·24	83·5
21·00	14·65	45·08	88·1
29·50	15·53	67·67	89·4
53·80	11·86	84·49	94·4
347·23	2·74	128·39	104·2

In jedem Fall wurde die Beobachtung möglichst lange, bis zu 8 Stunden, festgesetzt, ohne daß mit Sicherheit ein ganz constantes Volum beobachtet werden konnte.

Die Beobachtungen von ALEX. NAUMANN (S. 386 und S. 390), von A. F. WEINHOLD (S. 387) und von K. KRAUT (oben) weisen darauf hin, *daß sich bei der Dissociation fester Körper nicht*, wie H. DEBRAY (S. 387 u. 388), A. LAMY (S. 387) und G. WIEDEMANN (S. 389) behaupten, *die einfachen Gesetze beobachten lassen*, welche für die Dissociation gasförmiger Körper mit nur gasförmigen Zersetzungsproducten gelten (vgl. S. 236 b. 246). Am nächsten stehen den letzteren noch diejenigen festen Körper, welche bei der Spaltung durch Wärme ausschließlich gasförmige Producte liefern wie das carbaminsaure Ammonium (vgl. S. 385), es zeigt sich wenigstens für jeden Wärmegrad eine ganz bestimmte, bei aufsteigender wie absteigender Temperatur gleiche, wenn auch nur sehr allmählich und mitunter mit äußerster Langsamkeit eintretende Gleichgewichtsspannung. Sind dagegen die Spaltungsproducte zum Theil fest, so läßt sich auch bei einem Ueberschuß des zu zersetzenden Körpers eine für jede Temperatur constante Spannung der gasförmigen Producte nicht erreichen, ohne Zweifel weil die Beschaffenheit der festen Masse bei fortgesetzten, wiederholten oder verschiedenen Versuchen nie ganz die gleiche sein wird.

Hinsichtlich der *Wärmeentwicklung bei der Dissociation fester Körper* vgl. bezüglich des Salmiaks S. 288 und bezüglich der krystallwasserhaltigen Salze die Auflösungswärmen einerseits der krystallisirten wasserhaltigen und andererseits der wasserärmeren oder wasserfreien Salze bei Lösungswärmen.

Absorption durch feste Körper.

In einem mit Gas gefüllten Raum *absorbiren feste Körper* einen Theil der ihnen dargebotenen *Gase*.

Die Absorption der Gase ist besonders beträchtlich, wenn die festen Körper in Pulverform angewandt werden, also im Verhältniß zu ihrer

Masse eine sehr große Oberfläche für die Berührung mit den Gasen bilden. Die Größe der Absorption ist auch von der chemischen Natur sowohl der starren Substanz wie auch des Gases abhängig und dürfte diese Abhängigkeit wenigstens theilweise ihren Grund haben in der Gestalt sowohl der Gasmoleküle als auch der Moleküle der festen Körper, durch welche ihrerseits die Form der Zwischenräume bedingt wird.

Auch *absorbiren starre Körper die Flüssigkeiten* in ungleicher Menge. Die Capillarität (vgl. dieselbe) vermittelt dabei die Berührung der inneren Flächen der porösen Körper mit der Flüssigkeit. Durch die verschiedene Absorptionsfähigkeit des nämlichen starren Körpers für verschiedene Flüssigkeiten und verschiedener starrer Körper für die nämliche Flüssigkeit bedingte Erscheinungen finden sich bei der Diffusion von Flüssigkeiten durch poröse Scheidewände erwähnt.

Ausgedehnte Versuche über die *Absorption von Gasen durch feste Körper* hat zuerst Th. de Saussure (*Gilb. Ann.* 47) angestellt, indem er die ausgeglühten festen Körper unter eine Glocke brachte, in welcher sich über Quecksilber ein gemessenes Gasvolum befand und die eintretende Volumänderung beobachtete. Körper, die nicht geglüht und frisch abgelöscht sind, sondern längere Zeit der Luft ausgesetzt waren, haben bereits atmosphärische Luft an ihrer Oberfläche verdichtet. Ein und derselbe Körper absorbirt verschiedene Gase und verschiedene Körper dasselbe Gas in verschiedener Menge. So absorbirte je 1 Volum der nachverzeichneten festen Körper bei den angegebenen Temperaturen und Drucken die darunter stehenden Volume der beigeschriebenen Gase:

	Buchsbaum-kohle.	*Meerschaum.*	*Gyps.*	*Seide.*	*Haselholz.*
	11 bis 13°	15°	15°	15°	15°
	724 mm	730 mm	730 mm	730 mm	730 mm
Ammoniak	90 Vol.	15·0 Vol.		78·1 Vol.	100 Vol.
Chlorwasserstoff	85				
Schweflige Säure	65				
Schwefelwasserstoff	55				
Stickoxydul	40	3·76			
Kohlensäure	35	5·26	0·43 Vol.	1·1	1·1
Kohlenoxyd	9·4	1·17		0·3	0·58
Sauerstoff	9·2	1·49	0·58	0·44	0·47
Stickstoff	7·5	1·60	0·53	0·13	0·21
Wasserstoff	1·75	0·44	0·50	0·3	0·58
Aethylen	35	3·7		0·5	0·71

Die Dauer der Versuche war 24 bis 36 Stunden, nach denen, mit Ausnahme des Sauerstoffs, keine Aenderung des Volums mehr eintrat.

Im Allgemeinen werden die leichter verdichtbaren Gase in höherem Maaße absorbirt als die permanenten. — Die durch starre Substanzen absorbirte Gasmenge steigt mit dem Druck, aber nicht in eben so starkem Verhältniß. — Die Gegenwart von Sauerstoff in der Kohle veranlaßt eine reichlichere Absorption von Wasserstoff, die Gegenwart des letzteren steigert die Absorption des Stickstoffs. Meist jedoch wird von der porösen Substanz von den einzelnen Bestandtheilen eines Gasgemenges

nicht so viel absorbirt, als wenn dieselben bei gleicher Temperatur und Spannung allein vorhanden wären.

Feuchte Kohle absorbirt weniger Gas als trockene.

	Buchsbaumkohle	
	trocken.	feucht.
Kohlensäure	33 Vol.	17 Vol.
Stickstoff	7·5	6·5
Sauerstoff	9·25	3·25

Es muß sonach ein mit einem Gase durch Absorption gesättigter starrer Körper beim Einbringen in einen mit einem anderen Gase gefüllten Raum einen Theil des ersteren abdunsten, während er dafür einen Theil des letzteren verschluckt, bis die auf demselben verdichteten Gasmengen der Spannung der freien Antheile entsprechen. Dieses Verhalten kommt bei der Diffusion der Gase durch poröse Scheidewände in Betracht (vgl. S. 258).

Pulverförmige Substanzen halten von absorbirten Gasen einen beträchtlichen Theil trotz alles Auspumpens zurück nach Versuchen von Jamin und Bertrand (*Compt. rend.* 36, 994; *J. B.* 1853, 124).

Nach Beobachtungen über die Absorption von Gasen *durch Kohle* von R. Angus Smith (*Ann. Pharm. Suppl.* 2, 262; *J. B.* 1863, 89) nimmt die Kohle in Berührung mit *atmosphärischer Luft* den Sauerstoff nicht nur, wie seither angenommen wurde, leichter auf als den Stickstoff, sondern absorbirt während einer gewissen Zeit nur Sauerstoff und keinen Stickstoff, und ebenso aus einem Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff zuerst nur Sauerstoff. Mit Sauerstoff gesättigte Kohle tauscht jedoch in einer Atmosphäre von Stickgas einen Theil des absorbirten Sauerstoffs gegen Stickgas aus. Mit Stickstoff imprägnirte Kohle gibt in anderen Gasen, bevor sie diese aufnimmt, Stickgas ab, so daß sich das Gasvolum anfänglich vergrößert. — Der absorbirte Sauerstoff kann aus der Kohle weder durch Erwärmen noch durch siedendes Wasser ausgetrieben werden, sondern es entwickelt sich unter diesen Umständen Kohlensäure, welche aus der Kohle durch die Einwirkung des absorbirten Sauerstoffs gebildet ist. Thierkohle besitzt diese Verbindungsfähigkeit mit Sauerstoff in höherem Grade als Holzkohle. Obschon die Absorbirbarkeit der Gase mit ihrer Compressibilität in einem gewissen Verhältniß steht, so findet doch die Wirkung poröser Körper mit Auswahl statt.

Die Absorption von Gasen und von Dämpfen durch Holzkohle, welche ausgeglüht und unter Quecksilber gelöscht worden war, ist durch umfassende Versuche gemessen worden von J. Hunter (*Phil. Mag.* 1865, [4] 29, 116, *J. B.* 1865, 44; *Chem. Soc. J.* [2] 3, 285, *J. B.* 1865, 45; *Chem. Soc. J.* [2] 5, 160, *J. B.* 1867, 87; *Chem. Soc. J.* [2] 6, 186, *J. B.* 1868, 47; *Chem. Soc. J.* [2] 8, 73, *J. B.* 1870, 52; *Chem. Soc. J.* [2] 9, 76, *J. B.* 1871, 56; *Chem. Soc. J.* [2] 10, 649; *J. B.* 1872, 45).

Von allen untersuchten Holzkohlen absorbirte die *Cocosnuß-Holzkohle* am besten und wurde bei allen nachstehenden Versuchen angewandt insoweit nicht ausdrücklich eine andere Holzkohle genannt ist.

In der zunächst folgenden Tabelle geben die Zahlen hinter den Namen der Gase an, wieviel auf 0° und 760 mm Druck reducirte Volume Gas ein Volum Holzkohle bei gewöhnlicher Temperatur absorbirt, und zwar beziehen sich die Zahlen der ersten Columne auf Cocosnuß-, die der zweiten auf Campeschenholzkohle, die der dritten auf Kohle von vegetabilischem Elfenbein. Die Zahlen sind Mittelwerthe aus verschiedenen Versuchsergebnissen:

Absorption von Gasen durch Cocosnuß-Holzkohle.

Ammoniak . .	171·7	—	130·4	Stickoxydul . . .	70·5	—	—
Cyan	107·5	—	—	Phosphorwasserstoff	69·1	27·5	—
Stickoxyd . .	80·3	—	—	Kohlensäure . . .	67·7	—	—
Chlormethyl . .	76·4	—	—	Kohlenoxyd . . .	21·2	—	—
Methyläther . .	76·2	39,8	64·7	Sauerstoff . . .	17·9	10·07	—
Oelbildendes Gas	74·7	—	—				

Die Versuche über die Absorption von Phosphorwasserstoffgas und von Sauerstoff stimmen schlecht unter einander; beim Sauerstoff soll die wahrscheinliche Ursache in der Bildung von Kohlensäure, die stark absorbirt wird, zu suchen sein.

Bezüglich der Absorption von Ammoniak, von Kohlensäure und von Cyan durch Cocosnuß-Holzkohle *unter verschiedenem Druck* ist von den 5 bis 6 Versuchsreihen für jedes Gas je die umfassendste nachstehend mitgetheilt. V bezeichnet das von 1 Vol. Kohle bei 0° und dem entsprechenden in mm Quecksilbersäule ausgedrückten Druck P absorbirte Gasvolum. Dieselbe Druckänderung bewirkt ungefähr dieselbe Aenderung in dem absorbirten Betrag eines jeden Gases.

Absorption von Gasen unter verschiedenem Druck durch Cocosnuß-Holzkohle.

Ammoniak.		Kohlensäure.		Cyan.	
V	P	V	P	V	P
170·7	760·0	73·2	760·0	107·5	760·0
174·3	1104·3	84·0	627·9	107·7	1169·6
176·0	1178·0	85·5	1014·6	110·3	1291·2
178·2	1269·2	87·3	1100·2	112·0	1628·8
180·8	1369·5	91·6	1412·8	115·4	1873·4
183·5	1486·5	95·5	1625·6	121·0	2204·7
188·7	1795·1	100·4	1912·9	124·9	2678·2
196·7	2002·6	108·0	2324·1		
209·8	2608·5	113·0	2960·2		
		132·4	3793·2		

Die Absorption der *Dämpfe* erfolgt viel rascher als diejenige der Gase und erfordert im Allgemeinen nicht über eine Stunde Zeit. In nachstehenden Tabellen bezeichnet V die Volume des Dampfs, welche von einem Volum Cocosnußkohle bei den während der Versuche stattfindenden Temperaturen und Drucken absorbirt wurden; T die Temperatur zu Anfang der Versuche, T′ diejenige nach Beendigung der Absorption; P den Druck zu Anfang der Versuche, P′ denjenigen nach Beendigung der Absorption.

Absorption von Dämpfen durch Cocosnuß-Holzkohle.

	V	T	P	P′		V	T	P	P′
			mm	mm				mm	mm
Wasser	43·8	127·5	629·1	623·5	Benzol	58·7	129·0	660·6	645·6
„	23·7	158·8	692·3	694·3	Aether	54·3	159·0	686·6	683·6
Schwefelkohlenstoff	91·2	157·8	658·1	658·6	„	68·3	127·8	664·4	660·8
„	117·2	100·0	671·0	671·2	„	87·0	100·0	648·1	643·4
Holzgeist	60·5	158·8	685·0	683·8	Chloroform	20·8	158·6	657·5	660·2
„	126·6	127·7	681·3	662·9	„	29·5	100·0	646·7	650·7
„	150·7	100·0	663·3	651·6	Essigsäure	83·1	158·7	684·4	675·9
„	153·4	90·6	707·6	708·6					
Amylalkohol	27·8	159·1	688·9	690·4	Ammoniak	21·9	126·2	661·0	655·4
Aethylalkohol	83·4	158·7	665·2	663·1	Kohlensäure	16·6	126·5	683·0	686·9
„	110·8	126·5	664·6	644·3					
„	141·1	100·0	653·8	652·3					
„	145·8	89·5	707·2	710·2					

	V	T	T'	P	P'
				mm	mm
Aethylamin	56·7	186·3°	184·4°	611·8	590·8
"	91·7	147·9	146·8	674·2	660·9
"	124·5	100·0	100·0	704·6	688·3
Triäthylamin	34·5	182·4	182·7	581·2	574·9
Aethyljodid	36·2	100·0	100·0	697·7	691·8
Methylacetat	95·9	100·0	100·0	685·2	661·0
Oxaläther	56·2	194·5	195·5	580·8	576·4
Salicylwasserstoff	38·3	197·0	197·5	588·7	585·4
Salicylige Säure	42·9	230·1	229·9	590·7	570·5
Amyljodid	12·2	161·4	162·3	678·2	676·5
Naphtalin	80·2	230·2	230·7	595·6	572·3
Campher	25·3	226·1	226·4	621·6	614·9
Nitrobenzol	45·6	225·3	225·6	585·3	563·0
Kohlenstoffdisulfid	81·7	191·7	191·3	590·3	564·4
Alkohol	72·9	191·5	191·1	579·1	544·9
Aceton	52·4	190·0	190·9	562·0	550·2
Anilin	110·7	196·8	199·1	603·3	592·0
Carbolsäure	102·0	195·3	194·0	597·1	585·0
Bittermandelöl	101·1	196·7	196·5	570·8	561·5
Buttersäure	84·3	197·3	197·5	588·1	570·0
Buttersäureäther	74·9	197·2	195·8	600·6	594·1
Terpentinöl	49·0	195·3	193·0	588·3	581·2
Valeriansäure	41·2	197·8	197·3	581·5	574·5
Aldehyd	66·6	154·3	155·0	683·9	686·8
"	138·7	100·0	100·0	687·1	680·8
Essigäther	71·5	154·1	153·6	691·7	678·7
"	116·0	100·0	100·0	676·4	665·2
Aceton	68·0	156·0	156·8	691·1	671·4
"	104·5	100·0	100·0	654·6	641·9
Salpetrigsäureäther	63·5	100·0	100·0	660·8	660·6
Aethylchlorid	60·4	100·0	100·0	672·5	668·4
Ameisensäure	30·7	156·4	158·3	696·7	689·1
Amylen	18·4	155·3	155·5	652·6	652·4
Zweifach Chlorkohlenstoff (perchloride of carbon)	3·7	154·5	154·5	698·3	694·5
"	7·9	100·0	100·0	682·4	635·8

Absorption von Dampfmischungen durch Cocosnuß-Holzkohle.

	Z	V	T	T'	P	P'
Methylalkohol	3	47·3	191·5°	192·3°	615·3	587·7
Alkohol	5	87·0	156·2	157·2	711·2	699·7
10 cbcm Alkohol + 4 cbcm Wasser	5	182·2	100·0	100·0	695·3	655·6
10 cbcm Alkohol + 10 cbcm Wasser	4	187·2	100·0	100·0	723·2	685·2
" " " " " "	4	58·1	158·2	158·2	702·1	691·9
10 cbcm Alkohol + 20 cbcm Wasser	11	246·1	100·0	100·0	720·6	675·5
" " " " " "	6	47·8	159·5	159·5	704·8	694·9
10 cbcm Alkohol + 30 cbcm Wasser	11	255·4	100·0	100·0	700·4	672·4
" " " " " "	4	37·6	100·4	160·4	706·9	700·9
Methylalkohol	5	149·5	159·0	100·0	709·9	693·4
10 cbcm Methylalkohol + 30 cbcm Wasser	6	226·1	100·0	100·0	695·0	680·3
" " " " "	3	53·6	159·8	160·4	718·8	709·0

	Z	V	T	T'	P	P'
10 cbcm Methylalkohol + 20 cbcm Wasser .	3	261·3	100·0°	100·0°	695·0	680·3
" " " " " " " .	3	48·4	160·2	162·0	719·6	708·7
10 cbcm Alkohol + 10 cbcm Aceton . . .	4	73·9	159·5	160·8	703·4	683·3
10 cbcm Alkohol + 30 cbcm Aceton	4	72·4	160·5	162·2	704·8	689·0
10 cbcm Kohlenstoffperchlorid + 10 cbcm Alkohol	3	73·5	160·1	161·4	699·2	687·1
30 cbcm Kohlenstoffperchlorid + 10 cbcm Alkohol	3	43·4	159·8	160·7	714·0	708·0
10 cbcm Kohlenstoffdisulfid + 20 cbcm Alkohol	3	88·5	160·3	162·8	697·9	679·0

Die Absorption nimmt zu, wenn einer der Dämpfe eine seinem Condensationspunkt nahe gelegene Temperatur besitzt; indem dieser zuerst absorbirt werde, erleichtere er durch seine Condensation in den Poren der Kohle die Absorption des anderen. Von den Dämpfen einer wässerigen Ammoniaklösung von dem spec. Gew. 0·88 wurden bei 100° und 706·2 mm Druck 313·6 Volume absorbirt.

Die Untersuchung des *Einflusses der Temperatur auf die Absorption* von Ammoniak und von Cyan durch Cocosnuß-Holzkohle ergab nachverzeichnete Mittelwerthe der bei den übergeschriebenen Temperaturen von 1 Vol. Holzkohle absorbirten und auf 760 mm reducirten Gasvolume.

Einfluß der Temperatur auf die Absorption durch Cocosnuß-Holzkohle.

	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°
Ammoniak:	175·7	169·6	163·8	157·6	148·6	140·1	131·9	123·0
Cyan:	113·7	110·9	109·6	108·2	107·0	105·3	103·7	101·1

	40°	45°	50°	55°	60°	65°	70°	75°
Ammoniak:	114·1	104·2	69.0	90·2	88·1	86·4	82·6	
Cyan:	99·2	97·8	96·2	94·4	92·1	90·0	83·2	86·7.

1 Vol. Cocosnußkohle absorbirt von *Wasserstoff* nur 4·4 Vol. und von *Stickstoff* nur 15·2 Vol., reducirt auf 30° und 760 mm.

Geglühte Kohle gibt nach dem Erkalten in Quecksilber in Berührung mit Wasser ebensoviel Gas ab, als wenn man dieselbe in Berührung mit Luft hat erkalten lassen und diese Eigenschaft bleibt der Kohle, wie oft man sie auch geglüht und in Wasser eingesenkt hat. Das entwickelte Gas, welches z. B. für Fichtenholzkohle das 3½fache Volum der Kohle beträgt, ist *Stickstoff*. Wird Kohle, welche in Berührung mit Wasser war, in Kochsalz geglüht, so gibt nachherige Behandlung mit Wasser nicht die geringste Gasentwicklung. Die an der Luft geglühte, in Quecksilber erkaltete Kohle gibt ihr Gas nicht ab im Kerosenöl, Terpentinöl, conc. Schwefelsäure, in gesättigten Lösungen von kaustischem Kali, oder Chlorcalcium; aber die Gasentwicklung erfolgt sofort bei nachheriger Behandlung mit Wasser. Dagegen scheint in concentrirten Lösungen von Ammoniak, kohlensaurem Ammoniak, Salpetersäure, in Alkohol, Aether oder Schwefelkohlenstoff der Betrag der Gasentwicklung eben so groß wie in Wasser zu sein. Aus diesen Versuchen von W. Skey (*Chem. News* 15, 15 u. 27; *J. B.* 1867, 88) folgt, daß die Kohle die Fähigkeit besitzt, eine bestimmte Menge Stickstoff ebensowohl in hoher wie in niederer Temperatur festzuhalten und Skey ist der Ansicht, daß dieß nicht mechanisch geschehe, sondern daß sich eine chemische Verbindung des Stickstoffs mit der Kohle oder den in der unreinen Kohle noch enthaltenen Kohlenstoffverbindungen bilde, die durch Wasser und Schwefelkohlenstoff zersetzt werde. Auch Aether und Alkohol wirken nach Skey nur durch ihren Wassergehalt, dagegen sei in den concentrirten Lösungen von Kalihydrat und Chlorcalcium das Wasser zu fest gebunden, um einwirken zu können.

Die Menge und Zusammensetzung der *absorbirten Gase*, welche durch Erhitzen aus trockenen der *Luft* ausgesetzt gewesenen Substanzen ausgetrieben werden können, hat E. Blumtritt (*J. pr. Chem.* 98, 418, 458; *J. B.* 1866, 53) unter Reichardt's Leitung bestimmt. In folgender Tabelle sind auszugsweise die Mittelzahlen mehrfacher Versuche zusammengestellt:

Substanz.	Gase aus 100 g in cbcm	Gase aus 100 Vol. in Vol.	100 Volume der Gase enthielten: N	O	CO^2	CO
Kohle von Fichtenholz	164·21	—	100	0	0	0
„ „ Populus pyramidalis	466·95	195·4	83·60	0	16·50	0
„ „ Fraxinus excelsior	437·00	159·0	76·03	14·87	9·10	0
„ „ Alnus glutinosa	287·07	109·9	88·27	0	5·42	6·31
Thierkohle	84·43	91·3	54·19	0	45·81	0
Thierkohle, mit Salzsäure gereinigt	178·01	102·5	93·66	0	6·34	0
Torf	162·58	—	44·44	4·60	50·96	0
Feuchte Gartenerde	13·70	19·9	64·34	2·85	24·06	8·75
Lufttrockene Gartenerde	38·28	53·6	64·70	2·04	33·26	0
Lufttrockenes Eisenoxydhydrat	375·54	308·6	26·29	3·85	69·86	0
Dasselbe schwach geglüht	39·88	55·5	64·85	11·59	23·56	0
Lufttrockene Thonerde	69·02	82·0	40·60	0	59·40	—
Bei 100° getrocknete Thonerde	10·83	13·6	83·09	16·91	0	—
Braunstein	10·59	26·9	59·86	10·00	30·14	—
Bleioxyd	7·38	24·4	90·17	9·83	0	—
Thon	32·89	—	64·72	20·83	14·45	—
Thon nach längerem Liegen an der Luft	25·58	39·05	70·17	4·71	25·12	—
Lufttrockener Saalschlamm	40·53	48·07	67·69	0	18·61	13·70
Gefällter kohlens. Kalk	65·09	—	80·81	19·19	0	—
Kohlens. Baryt	16·77	30·8	86·56	13·44	0	—
„ Strontian	54·09	58·5	83·58	13·39	3·03	—
„ Magnesia	729·21	124·9	63·92	6·72	29·36	—
Fein zerriebener Gyps	17·26	—	80·95	19·05	0	—

Die vorstehenden Zahlen ergaben, daß die Menge der absorbirten Gase, welche durch Erhitzen ausgetrieben werden kann, bei verschiedenen Substanzen eine sehr verschiedene und für dieselben Substanzen mit dem Gehalt an Feuchtigkeit veränderlich ist, wobei beachtenswerth erscheint, daß die hier aufgeführten Werthe mit den von Saussure (vgl. S. 398) und Anderen durch Absorptionsversuche gefundenen nicht übereinstimmen. Nur selten zeigen die ausgetriebenen Gase das Mischungsverhältniß der atmosphärischen Luft wie beim Gyps. Vielmehr tritt fast durchgängig der *Stickstoff* sehr überwiegend auf, während der *Sauerstoff* von den meisten Substanzen nur spurweise aufgenommen wird. *Kohlensäure* scheint dagegen ganz allgemein ein wesentlicher Bestandtheil der absorbirten Gase zu sein und wird besonders reichlich von Eisenoxyd, Thonerde und Thon aufgenommen. *Ammoniak* wurde nur in sehr geringen Mengen, Kohlenoxyd nur in organischem Detritus und in Kohle aufgefunden. Auch Salpetersäure konnte nur selten nachgewiesen werden und schien dann in der Form von Salzen zugegen zu sein. — Daß gepulverter gerösteter Kaffee beim Uebergießen mit Wasser ein Volum von absorbirtem Gas entwickelt, welches seinem eigenen etwa gleichkommt und in verschlossenen Gefäßen eine Explosion veranlassen kann, hat Babinet (*Compt. rend.* LXIII, 726; *J. B.* 1866, 55, [1]) beobachtet. — Vogel (*Instit.* 1865, 213; *J. B.* 1866, 55 [1]) fand das Absorptionsvermögen einer porösen Torfkohle (erhalten durch Erhitzen von porösem Torf in einem Strom sauerstofffreier Gase) für Gase und Dämpfe fast eben so groß als das der Blutkohle, das Entfärbungsvermögen aber geringer.

Die große Absorption der Gase durch Holzkohle ist zur *Verflüssigung von Gasen* durch Melsens (*Deutsche Ges. Ber.* 1873, 1267) benutzt worden. Der eine Schenkel einer ∧förmigen Röhre wird mit den gesättigten Kohlenstücken gefüllt und

im Wasserbade erhitzt, während der andere in eine Kältemischung taucht. Es wurde so Chlor, Ammoniak, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Bromwasserstoff, Cyangas verdichtet.

Nach Versuchen von MAGNUS (*Pogg.* 89, 604; *Ann. Pharm.* 88, 139; *J. B.* 1853, 125) waren bei 0° auf 1 qmm *Glasoberfläche* 0·0008 cbmm *schwefliger Säure* beim Druck von 1 Atm. verdichtet; *Platinschwamm* halte etwa 1/3 seines Volumsan schwefliger Säure condensirt.

Auch fein *zertheilte Metalle* absorbiren Gase in großer Menge, z. B. Blei und Eisen, aus den pulverförmigen Oxyden durch Wasserstoff reducirt. Platinmohr, aus Platinchlorürlösung durch Weingeist niedergeschlagenes Platinpulver, absorbirt nach DÖBEREINER das 250-fache seines Volums Sauerstoff und kommt in Folge der dabei frei werdenden Wärme zum Glühen. Obgleich Platinschwamm und nach FARADAY selbst blanke Platinflächen ebenfalls das Vermögen haben, die Verbindung von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas zu Wasser einzuleiten, so verdichten sie doch weit geringere Mengen der Gase.

Die Absorbirbarkeit von Gasen, insbesondere des Wasserstoffs, *durch Metalle* insbesondere in der Glühhitze, ist von GRAHAM (*Ann. Pharm. Suppl.* 5, 1; *Pogg. Ann.* 129, 548; *J. B.* 1866, 48) untersucht worden. Das *Platin* hat die Eigenschaft, Wasserstoff in der Rothglühhitze zu absorbiren und denselben bei niedriger Temperatur beliebig lange gebunden zu erhalten. *Platin*draht, aus geschmolzenem Platin erhalten, mit caustischer Lauge und Wasser gewaschen und nach längerem Glühen im Wasserstoffstrom dem langsamen Erkalten überlassen, gab auf 1 Vol. Platin 0·17 Vol. Wasserstoff; Platinschwamm hatte unter gleichen Bedingungen 1·48 Vol., altes verarbeitetes, ursprünglich nicht geschmolzenes Platin 3·83 bis 5·53 Vol. Wasserstoff absorbirt; Platinfolie nahm bei 230° 1·45 Vol. und zwischen 97° und 100° in drei Stunden 0·76 Vol. Wasserstoff auf. Ansehen und Glanz des Platins werden durch die Absorption des Wasserstoffs nicht geändert, nach dem Austreiben desselben erscheint aber das Metall weiß und *mit Bläschen bedeckt*. — *Palladium* besitzt ein ungleich höheres Absorptionsvermögen für Wasserstoff. In der Form von Folie nimmt es, wenn frisch im Vacuum ausgeglüht, schon bei gewöhnlicher Temperatur sein 376-faches, bei 90° bis 97° sein 643-faches, bei 245° sein 526-faches Volum auf; durch Glühen von Palladiumcyanür erhaltenes schwammiges Metall absorbirte bei 200° sein 686-faches Volum; Folie aus geschmolzenem Metall dagegen nur das 68-fache, und eine Legirung von 5 Th. Palladium und 4 Th. Silber in dunkler Rothgluth ihr 20·5-faches Volum. Der absorbirte Wasserstoff tritt zum Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch aber in der Glühhitze wieder aus. Er scheint in diesem absorbirten und verdichteten Zustande gesteigerte Verwandtschaften zu besitzen, da solches Palladium Eisenoxydsalze zu Oxydulsalzen, Kaliumferricyanür zu Ferrocyanür reducirt und in Berührung mit Chlor- und Jodwasser Chlorwasserstoff und Jodwasserstoff bildet. — Körner von *Osmium-Iridium* absorbiren keinen Wasserstoff; *Kupfer* in der Glühhitze, in der Form von Schwamm 0·6 Vol., in der Form von Draht 0·306 Vol. (Verarbeitetes Kupfer gab beim Glühen im Vacuum nebst dem Wasserstoff kleine Mengen von Kohlenoxyd aus, von 50 g 0·6 cbcm.) *Schwammiges Gold* nimmt bei gewöhnlicher Temperatur nicht unerhebliche Mengen von Gasen auf. Aus Metall, welches durch Oxalsäure abgeschieden war, wurden in der Rothglühhitze 0·704 Vol. Gas, aus Kohlensäure, Kohlenoxyd und wenig Sauerstoff bestehend, erhalten; aus den bei Goldproben erhaltenen Probirröllchen 2·12 Vol., deren wesentlicher Bestandtheil Kohlenoxyd bildete, mit Kohlensäure, Wasserstoff und Stickstoff. *Gold* in der Form von Probirröllchen, welche frisch ausgeglüht waren, nahm 0·48 Vol. Wasserstoff, 0·29 Vol. Kohlenoxyd, 0·16 Vol. Kohlensäure auf, wenn es in diesen Gasen erhitzt wurde, in atmosphärischer Luft erhitzt 0·19 Vol. bis 0·24 Vol. eines Gasgemenges, in welchem Stickstoff den vorwiegenden Bestandtheil bildete. — Reines *Silber* in Drahtform (dieses entwickelte für sich erhitzt 0·29 Vol. fast reiner Kohlensäure) absorbirte in der Glühhitze 0·211 Vol. Wasserstoff, 0·745 Vol. Sauerstoff, in atmosphärischer Luft 0·545 Vol. Sauerstoff. Aus Silberoxyd durch Reduction erhaltenes gefrittetes Metall besaß ein größeres Absorptionsvermögen, es nahm 6·15 bis 7·47 Vol. Sauerstoff, 0·907 bis 0·938 Vol. Wasserstoff, 0·486 bis 0·545 Vol. Kohlensäure und 0·15 Vol. Kohlenoxyd auf, wenn es in diesen Gasen

geglüht wurde. Reines dünnes Blattsilber absorbirte in der Luft geglüht 1·37 Vol. Sauerstoff, 0·20 Vol. Stickstoff und 0·04 Vol. Kohlensäure. Dieses sauerstoffhaltige Silber bewahrt die Farbe und den Glanz des reinen Metalls und hält den Sauerstoff bei allen Temperaturen unter der Rothglühhitze fest. — Dünner *Eisen*draht, mit Kalilauge und Wasser sorgfältig gereinigt, gab bei zweistündigem Erhitzen im Vacuum sein 7·94-faches Volum, bei siebenstündigem Erhitzen sein 12·5-faches Volum eines zum größeren Theil aus Kohlenoxyd bestehenden Gasgemenges aus. Solches vorläufig im Vacuum geglühte Eisen absorbirte in dunkler Rothglühhitze 0·46 Vol. Wasserstoff, 4·15 Vol. Kohlenoxyd. Mit Kohlenoxyd gesättigtes Eisen bleibt weich und zeigt sich unfähig, durch plötzliche Abkühlung aus dem glühenden Zustand gehärtet zu werden; es weicht auch in seinen übrigen Eigenschaften nicht von gewöhnlichem Eisen ab. — *Antimon* absorbirte weder oberhalb noch unterhalb seines Schmelzpunktes Wasserstoff.

Auch in dem *Meteoreisen* von Lenarto hat Th. Graham (*Lond. R. Soc. Proc.* 15, 502; *Pogg.* 131, 151; *J. B.* 1867, 1045) Gase und zwar vorwiegend *Wasserstoff* eingeschlossen gefunden. Ein Stück dieses Meteoreisens entwickelte bei 2½-stündigem Glühen in einer luftleeren Porcellanröhre das 2·85-fache Volum Gas, welches 85·68 Proc. Wasserstoff, 4·46 Proc. Kohlenoxyd und 9·86 Proc. Stickstoff enthielt. Bei Wiederholung dieses Versuchs erhielt Odling (*Chem. News* 16, 32, 63; *J. B.* 1867, 89) das 10-fache Volum des Meteoreisens an Gas, das zu 85·5 Proc. aus Wasserstoff bestand mit geringen Mengen von Kohlenoxyd und von Stickstoff. Graham ermittelt, daß das Lenartoeisen aus einer dichteren Wasserstoffatmosphäre stamme, da das Schmiedeeisen unter dem Druck von 1 atm nicht mehr als ein gleiches Volum Wasserstoff absorbire. — In dem Gas, welches von *gewöhnlichem Eisen* in einem *Kohlenfeuer* absorbirt wird, ist *Kohlenoxyd* der vorherrschende Bestandtheil. Graham erhielt nach 4½-stündigem Erhitzen das 2·66-fache Volum an Gas, welches in der ersten Portion 35 Proc. Wasserstoff, 50·3 Proc. Kohlenoxyd, 7·7 Proc. Kohlensäure und 7 Proc. Stickstoff enthielt.

Entsteht bei der *Absorption des Ammoniaks* keine Verbindung mit der absorbirenden Substanz, wie vielfach mit Chlorüren (vergl. S. 387), so bleibt die Tension des durch Erhitzen abgeschiedenen Gases für dieselbe Temperatur nicht constant, sondern wird rasch in dem Maaße schwächer, wie die Menge des Gases durch Entfernung verringert wird. Holzkohle, die Ammoniak absorbirt hat, verhält sich daher einer wässrigen Lösung von Sauerstoff und Kohlensäure analog (vergl. bei „Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten"), und dasselbe findet auch bei der wässrigen Lösung des Ammoniaks statt, was nach F. Isambert (*Compt. rend.* 66, 1259; *J. B.* 1868, 183) beweist, daß diese wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur unter normalem Druck keine Verbindung enthält.

Die Fähigkeit fester Körper, wie z. B. des Glases oder Platins oder Thons und pulverförmiger Substanzen, Gase aus der Luft zu absorbiren und unter gewissen Umständen ganz oder theilweise wieder zu entlassen, ist bei allen Wägungen zu berücksichtigen und auch von bedeutendem Einfluß auf das *Sieden* von Flüssigkeiten in Gefäßen aus den genannten Substanzen oder beim Einbringen von Stückchen derselben, welche der Luft ausgesetzt waren (vergl. bei „Sieden von Flüssigkeiten").

Die *Absorption durch feste Körper* findet unter *Wärmeentbindung* statt, wie z. B. diejenige des Sauerstoffs durch Platinschwamm sogar Erglühen veranlassen kann (vergl. S. 404). Auch beim *Benetzen* pulverförmiger Körper durch Flüssigkeiten ist in manchen Fällen *Temperaturerhöhung* beobachtet worden, z. B. von Maschke (*Pogg.* 146, 431; *J. B.* 1872, 61). Die Wärmeentbindung bei Aufnahme einer Flüssigkeit durch einen festen Körper muß um ebensoviel geringer sein als bei Aufnahme des nämlichen in Gasform gebotenen Körpers, wie die beim Uebergang des Gases in flüssige Form abgegebene Wärme beträgt.

Temperatur von Flüssigkeiten und Flüssigkeitsmoleküle.

Im Flüssigkeitszustand (vergl. über das Wesen desselben S. 12) finden ebenfalls fortwährende Bewegungen von Molekülen statt. Bringt man Flüssigkeiten mit nicht auf dieselben einwirkenden Gasen von gleicher Temperatur in Berührung, so findet keine Temperaturänderung statt. Diese Thatsache gestattet, entsprechend den auf S. 26 bis 28 gegebenen Entwicklungen, die Annahme, *daß auch bei Flüssigkeiten sich die lebendigen Kräfte der Molekularbewegung wie die absoluten Temperaturen verhalten und für verschiedene Flüssigkeiten bei gleicher Temperatur gleich groß sind.* Wenn nun auch die mittlere lebendige Kraft der Molekularbewegungen von Flüssigkeiten mit derjenigen von Gasen bei gleicher Temperatur übereinstimmt, so ist damit noch nicht gesagt, daß auch die Moleküle in flüssiger Form mit denjenigen in Gasform für den nämlichen Körper identisch sein müssen. Im Gegentheil hat man hinreichenden Grund, die *Flüssigkeitsmoleküle* als Gruppen der in Gasform bestehenden Moleküle aufzufassen. Beschränkt man zunächst die Betrachtung auf die aus ganz gleichartigen Bestandtheilen zusammengesetzten Flüssigkeiten (auf einfache Flüssigkeiten wie Wasser, Alkohol, Quecksilber u. s. w.), so zeugt für das Bestehen von complicirteren, aus mehreren der in Gasform bekannten Grundmoleküle zusammengesetzten, Flüssigkeitsmolekülen die zu große Dichte der Dämpfe in der Nähe des Siedepunkts (vergl. S. 229). Wenn z. B. gemäß den eingehender beobachteten Dichten des Essigsäuredampfs (vergl. S. 232) auch sogar in Gasform, also im Allgemeinen bei höherer Temperatur Essigsäuremoleküle $C^2H^4O^2$ sich zu complicirteren Molekülen gruppiren (vergl. S. 233), so muß dieß um so mehr in flüssiger Form bei niedrigerer Temperatur, d. h. bei geringerer lebendiger Kraft der gegen die Vereinigung der Grundmoleküle wirkenden Bewegungen der Fall sein. Auch gelegentlich der Erörterungen bezüglich der Molekulargröße fester Körper (S. 293 bis 299) finden sich einige Gründe, welche ebenfalls hier angezogen werden können; vgl. auch „Wärmecapacität von Flüssigkeiten“.

Zusammendrückung von Flüssigkeiten.

Der Widerstand der Flüssigkeiten gegen das Zusammendrücken ist so außerordentlich groß, daß man lange Zeit den Flüssigkeiten die Eigenschaft der Zusammendrückbarkeit ganz abgesprochen hat, bis durch fei-

nere Versuche der Nachweis derselben gelang. Die Flüssigkeiten nehmen sofort ihr ursprüngliches Volum wieder ein sobald der Druck aufhört.

Nach hydraulischen Untersuchungen von O. E. MEYER (*Pogg.* 1874, *Jubelbd.* 1) ist die *Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Drucks* im Wasser gleich der Geschwindigkeit des Schalls.

Für die *Zusammendrückbarkeit von Flüssigkeiten* hat GRASSI (*Ann. Chim. Phys.* 1851, 31, 437 bis 478; *J. B.* 1850, 85) nachverzeichnete Zahlenwerthe gefunden. Später haben AMAURY und DESCAMPS (*Compt. rend.* 68, 1564; *J. B.* 1869, 41) die ebenfalls folgenden Zusammendrückungscoëfficienten für den Druck von 1 atm aus Versuchen abgeleitet, bei denen der Druck von 1 bis 10 atm schwankte.

Zusammendrückbarkeit einfacher Flüssigkeiten

Flüssigkeit.	nach Versuchen von GRASSI. Temperatur.	Zusammendrückung für 1 atm.	Druck woraus der Werth hergeleitet ist.	nach Versuchen von AMAURY u. DESCAMPS. Temperatur.	Zusammendrückung für 1 atm.
Quecksilber		0·00000295		15°	0·00000187
Wasser	0°	0·0000503	unabh. v. Druck	15	0·0000457
„	10·8	0·0000480	unabh. v. Druck		
„	25·0	0·0000456	unabh. v. Druck		
„	53·3	0·0000441	unabh. v. Druck		
Aether	0	0·000112	3·408 atm.	0	0·000109
„	0	0·000131	7·820	14	0·000128
„	13·8	0·000153	8·362		
Alkohol	7·3	0·0000828	2·302	0	0·0000835
„	13·1	0·0000991	8·97	15	0·0000911
Holzgeist	13·5	0·0000913			
Chloroform	8·5	0·0000625			
„	12·5	0·0000764	9·2		

Zusammendrückbarkeit von Lösungen

nach Versuchen von GRASSI.

Flüssigkeit.	Dichte.	Temperatur.	Zusammendrückung für 1 atm.
Chlorcalciumlösung Nr. 1	1·218	17·5°	0·0000306
„ „ 2	1·417	15·8	206
„ „ 2	1·339	41·25	229
Chlornatriumlösung Nr. 1	1·1226	18·5	321
Nr. 2	1·2024	18·1	257
Nr. 3	1·188	39·6	263
Jodkaliumlösung	1·694	15·5	260
Natriumnitratlösung	1·2026	18·1	295
Natriumcarbonatlösung	1·182	16·6	297
Meerwasser	1·0264	17·5	436
$SO^3 + 2H^2O$		13·6	242
$SO^3 + 3H^2O$		14·6	250
$SO^3 + 4H^2O$		16·5	271
$SO^3 + 5H^2O$		14·7	279
$SO^3 + 6H^2O$		14·2	283
$SO^3 + 10H^2O$		14·6	315

nach Versuchen von AMAURY und DESCAMPS.

Flüssigkeit. Wasser.	Chlorkalium.	Zusammendrückung für 1 atm.
1000	0	0·0000457
„	50	0·0000419
„	100	0·0000388
1000	150	0·0000356
„	200	0·0000318
„	250	0·0000332
„	300	0·0000306

Mit Ausnahme der für Quecksilber gefundenen Zusammendrückungscoëfficienten stimmen die Werthe der verschiedenen Beobachter überein und sind geringer als diejenigen von REGNAULT (*Mém. de l'acad.* 1847, 21, 429 bis 464; *J. B.* 1847/48, 132), welcher für das Wasser den Zusammendrückungscoëfficient 0·0000467 bis 0·0000483 und für das Quecksilber 0·00000352 gefunden hatte.

Es zeigt sich: 1) Die Zusammendrückbarkeit des destillirten luftfreien Wassers nimmt mit steigender Temperatur ab; bei allen anderen untersuchten Flüssigkeiten nimmt die Zusammendrückbarkeit mit der Temperatur zu. 2) Der Zusammendrückungscoëfficient für 1 atm. ist bei dem Wasser unabhängig vom Druck, ebenso bei den Salzlösungen und den Mischungen von Schwefelsäure und Wasser, er nimmt dagegen mit dem Druck zu für Aether, Alkohol, Holzgeist und Chloroform. 3) Bei den Salzlösungen ist die Zusammendrückbarkeit um so stärker je verdünnter dieselben sind.

Hinsichtlich der *Wärmeentwicklung durch Zusammendrückung* fand REGNAULT (*Mem. de l'acad.* 1847, 21, 462; *J. B.* 1847/48), daß ein plötzlich einwirkender Druck von 10 atm aus dem Wasser nicht soviel Wärme entbindet, um seine Temperatur um $^1/_{50}{}^0$ zu erhöhen (vergl. S. 359).

Die *Zusammendrückbarkeit von Holzgeist-Wasser-Gemischen* hat A. DUPRÉ (*Lond. R. Soc. Proc.* 1872, 331; im Ausz. *Pogg.* 148, 236; *J. B.* 1872, 57) untersucht. Die „berechneten" Werthe der nachstehenden Tabelle sind unter der Voraussetzung abgeleitet, daß der Einfluß eines Bestandtheils der Mischung auf die Zusammendrückbarkeit proportional seiner Gewichtsmenge sei.

Zusammendrückbarkeit der Holzgeist-Wasser-Mischungen.

Gew.-Proc. an Holzgeist.	Temp.	Zusammendrückung für 1 atm gefunden.	berechnet.	Unterschied.
0	16·8°	0·00004741		
10	16·5	·00004368	0·00005497	—0·00001129
20	16·0	·00004365	·00006303	·00001938
30	15·4	·00004289	·00007052	·00002763
40	17·4	·00004781	·00007758	·00002977
50	16·5	·00004916	·00008420	·00003504
60	16·4	·00005541	·00009029	·00003488
70	15·7	·00006167	·00009586	·00003419
80	16·3	·00007416	·00010083	·00002667
90	15·2	·00009103	·00010511	·00001409
100	15·0	·00010879		

Folgende Zusammendrückungscoëfficienten verschiedener Flüssigkeiten bei *hohem Druck* hat L. CAILLETET (*Compt. rend.* 1872, 75, 77; *J. B.* 1872, 14) gefunden:

	Dichte.	Temp.	Zusammendrückbarkeit.	Druck in atm.
Wasser, destillirt u. luftfrei.	1·000	8°	0·0000451	705
Schwefelkohlenstoff		8	0·0000980	607
Alkohol	0·858	9	0·0000676	174
		9	0·0000701	305
		11	0·0000727	680
Petroleum	0·865	11	0·0000828	610
Petroleumäther	0·720	10·5	0·0000981	630
Aether		10	0·0001440	630
Schweflige Säure		—14	0·0003014	606

Diese Coëfficienten sind nicht hinsichtlich der Zusammendrückung des Gefäßes rrigirt, aber unter Anwendung des nämlichen Piëzometers erhalten worden und so- t vergleichbar.

Auf dem mit der leichten und allseitigen Beweglichkeit der Flüssigkeitstheil- en zusammenhängenden Gesetz, wonach in einer Flüssigkeit ein auf dieselbe aus- übter Druck sich nach allen Richtungen mit gleicher Stärke fortpflanzt, beruht die *draulische Presse*, welche in der chemischen Technik vielfache Anwendung gefun- n hat.

---

ichte, Ausdehnung, Erstarren von Flüssigkeiten.

Zur *Bezeichnung der Dichte* oder des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten von festen Körpern, wird das Gewicht eines gleichen Volums Wasser gewöhnlich 4°, der Temperatur seiner größten Dichte (siehe S. 412), sonst auch bei 0° oder ch bei der betreffenden Beobachtungstemperatur als Einheit genommen. Für Gase nte das Gewicht eines gleichen Volums Luft unter den gleichen Umständen als nheit. Will man demnach die Dichte einerseits von Gasen mit derjenigen von üssigkeiten oder festen Körpern andererseits vergleichen, so hat man zu bedenken, ß 1 cbcm Wasser bei der Temperatur seiner größten Dichte 1 g wiegt, 1 cbcm ft von 0° bei 760 mm Druck dagegen 0·001293 g. Unter Zuziehung der bekannten sdehnung der Gase (siehe S. 220) und derjenigen der Flüssigkeiten (siehe S. 410 ff.) er festen Körper (siehe S. 346) läßt sich dann das Verhältniß der in gleichen Räu- n unter verschiedenen Umständen enthaltenen Massen, die verschiedene Dichte ter verschiedenen Verhältnissen berechnen.

Die *Wärmeausdehnung* von Flüssigkeiten ist, wie diejenige der sten Körper, verschieden je nach der Art der Materie und wächst mit eigender Temperatur. Dieses Verhalten läßt sich durch die schon bei n festen Körpern S. 346 erörterten Gründe erklären.

Ueber die *Ausdehnung des* destillirten *Wassers* hat F. Rossetti *nn. chim. phys.* [4] 17, 370; *Pogg. Ergänzungsbd.* 5, 258; *J. B.* 1869, 78) Beobachtungen zwischen —6° und + 100° angestellt. Die hieraus von nselben für das Temperaturintervall von —10° bis 100° von Grad zu Grad abge- teten Werthe giebt die nachstehende Tabelle vollständig bis 31° und von da ab im szug wieder. Dann folgen in einer zweiten Tabelle die Resultate von H. Kopp *ogg.* 72, 1 u. 223; *J. B.* 1847 u. 1848, 66; 1851, 53). Die dritte Tabelle giebt e vergleichende Zusammenstellung mit Resultaten früherer Beobachter, von welchen cht aufgeführt sind Kremers (*J. B.* 1861, 62), Weidner (*J. B.* 1866, 101), und ossetti (*J. B.* 1867, 46) hinsichtlich seiner früheren Versuche.

Dichte und Volume des Wassers nach Rossetti.

t	d_t bei 0° = 1	v_t bei 0° = 1	D_t bei 4° = 1	V_t bei 4° = 1
— 10°	0·998274	1·001729	0·998145	1·001858
— 9	556	449	427	375
— 8	814	191	685	317
— 7	9040	0963	911	089
— 6	247	756	9118	0883
— 5	428	573	298	702

t	d_t bei 0° = 1	v_t bei 0° = 1	D_t bei 4° — 1	V_t bei 4° = 1
— 4	584	416	455	545
— 3	719	281	590	410
— 2	832	168	703	297
— 1	926	74	797	203
0	1·000000	1·000000	871	129
1	57	0·999943	928	72
2	98	902	909	31
3	120	880	991	9
4	129	871	1·000000	1·000000
5	119	881	0·999990	10
6	099	901	970	30
7	062	938	933	67
8	015	985	886	114
9	0·999953	1·000047	824	176
10	876	124	747	253
11	784	216	655	345
12	678	322	549	451
13	559	441	430	570
14	429	572	299	701
15	289	712	160	841
16	131	870	002	999
17	8970	1031	8841	1160
18	782	219	654	348
19	588	413	460	542
20	388	615	259	744
21	176	828	047	957
22	7953	2049	7826	2177
23	730	276	601	405
24	495	511	367	641
25	249	759	120	888
26	6994	3014	6866	3144
27	732	278	603	408
28	460	553	331	682
29	179	835	051	965
30	5894	4123	5765	4253
31	0·99560	1·00442	0·99547	1·00455
35	431	572	418	586
40	248	757	235	770
50	8833	1181	8820	1195
60	351	677	338	691
70	7807	2243	7794	2256
80	206	874	194	887
90	6568	3554	6556	3567
100	0·95878	1·04300	0·95865	1·04312

Für das *Volum des Wassers* bei verschiedenen Temperaturen erhielt ROSSETTI sehr gute Resultate von der Formel

$$V_t = 1 + A\,(t-4)^2 - B\,(t-4)^{2\cdot 6} + C\,(t-4)^3,$$

$$A = 0{\cdot}00000837991,\ B = 0{\cdot}000000378702,\ C = 0{\cdot}0000000224329,$$

indem die Unterschiede der berechneten und der aus den Versuchen abgeleiteten Werthe sich auf die 6. Decimale in der Nähe des Dichtigkeitsmaximums und für hohe Temperaturen sich auf die 5. Decimale erstrecken.

Dichte und Ausdehnung des Wassers,
nach H. Kopp (*Pogg.* 72, 1 u. 223; *J. B.* 1847/48, 66; 1851, 53).

Temperatur, t.	v_t bei 0° = 1	d_t bei 0° = 1	V_t bei 4° = 1	V_t bei 4° = 1
0°	1·00000	1·000000	1·00012	0·999877
1	1·99995	1·000053	1·00007	0·999930
2	0·99991	1·000092	1·00003	0·999969
3	0·99989	1·000115	1·00001	0·999992
4	0·99988	1·000123	1·00000	1·000000
5	0·99988	1·000117	1·00001	0·999994
6	0·99990	1·000097	1·00003	0·999973
7	0·99994	1·000062	1·00006	0·999939
8	0·99999	1·000014	1·00011	0·999890
9	1·00005	0·999952	1·00017	0·999829
10	1·00012	0·999876	1·00025	0·999753
11	1·00021	0·999785	1·00034	0·999664
12	1·00031	0·999686	1·00044	0·999562
13	1·00043	0·999572	1·00055	0·999449
14	1·00056	0·999445	1·00068	0·999322
15	1·00070	0·999306	1·00082	0·999183
16	1·00085	0·999155	1·00097	0·999032
17	1·00101	0·998992	1·00113	0·998869
18	1·00118	0·998817	1·00131	0·998695
19	1·00137	0·998631	1·00149	0·998509
20	1·00157	0·998435	1·00169	0·998312
21	1·00178	0·998228	1·00190	0·998104
22	1·00200	0·998010	1·00212	0·997886
23	1·00223	0·997780	1·00235	0·997657
24	1·00247	0·997541	1·00259	0·997419
25	1·00271	0·997293	1·00284	0·997170
26	1·00295	0·997035	1·00310	0·996912
27	1·00319	0·996767	1·00337	0·996644
28	1·00347	0·996489	1·00365	0·996367
29	1·00376	0·996202	1·00393	0·996082
30	1·00406	0·996908	1·00423	0·995787
35	1·00570			
40	1·00753			
45	1·00954			
50	1·01177			
55	1·01410			
60	1·01659			
65	1·01930			
70	1·02225			
75	1·02541			
80	1·02858			
85	1·03189			
90	1·03540			
95	1·03909			
100	1·04299			

Die Ausdehnung des Wassers zwischen 0° und 100° läßt sich durch *eine* Formel von der nachstehenden Form nicht genau ausdrücken. Kopp hat deßhalb für kleinere Temperaturintervalle die nachfolgenden Ausdrücke abgeleitet, für welche das Volum des Wassers bei 0° = 1 gesetzt ist:

für 0° bis 25° : $V = 1 - 0{\cdot}000061045t + 0{\cdot}0000077183t^2 - 0{\cdot}00000003734t^3$;
„ 25 „ 50 : $V = 1 - 0{\cdot}000065415t + 0{\cdot}0000077587t^2 - 0{\cdot}000000035408t^3$;
„ 50 „ 75 : $V = 1 + 0{\cdot}00005916t + 0{\cdot}0000031849t^2 + 0{\cdot}0000000072848t^3$;
„ 75 „ 100 : $V = 1 + 0{\cdot}00008645t + 0{\cdot}0000031892t^2 + 0{\cdot}0000000024487t^3$;

Vergleichende Zusammenstellung der *Volume des Wassers bei verschiedenen Temperaturen* nach verschiedenen Beobachtern.

Temperatur t.	H. Kopp *J. B.* 1847/48, 66; 1851, 53.	Despretz *Ann. Chim. Phys.* (1), 70, 1.	Pierre *J. B.* 1847/48, 60; 1852, 51.	Hagen *J. B.* 1856, 48.	Matthiessen *J. B.* 1866, 22.	Rossetti *J. B.* 1869, 70.
4°	1·000000	1·000000	1·000000	1·000000	1·000000	1·000000
10°	1·000247	1·000268	1·000271	1·000269	1·000271	1·000253
15°	1·000618	1·000875	1·000850	1·000849	1·000892	1·000841
20°	1·001690	1·001790	1·001717	1·001721	1·001814	1·001774
30°	1·004187	1·004330	1·004195	1·004250	1·004345	1·004253
40°	1·007654	1·007730	1·007636	1·007711	1·007730	1·00770
50°	1·011890	1·012050	1·011939	1·011994	1·011969	1·01195
60°	1·016715	1·016980	1·017243	1·017001	1·016964	1·01691
70°	1·022371	1·022550	1·023064	1·022675	1·022648	1·02256
80°	1·028705	1·028870	1·029486	1·028932	1·028953	1·02887
90°	1·035524	1·035660	1·036421	1·035715	1·035813	1·03567
100°	1·043114	1·043150	1·043777	1·042969	1·043159	1·04312

Das *Dichtigkeitsmaximum des Wassers* ist zu 1·0001340 bei 4·07° gefunden worden von F. Rossetti (*Ann. chim. phys.* [4] 10, 461; *J. B.* 1867, 45) aus 4 Beobachtungszeichen, wovon eine zwischen —0·38° und 7·39° für auf einander folgende Temperaturen 38 Dichtigkeitsbestimmungen aufweist. Auch ist die *Temperatur des Dichtigkeitsmaximums des Wassers* nach einer neuen Methode genau bestimmt worden von F. Exner (*Wien. Akad. Ber.* 1873, 68, 463; *J. B.* 1873, 28), indem er die in den Versuchen von Despretz (*Ann. chim. phys.* [1] 70) angewandten aber in ihren Angaben nachbleibenden Thermometer durch Thermoëlemente von geeigneter Construction ersetzte und die Herstellung eines Gefäßes mit beliebiger constanter Temperatur durch besondere Sorgfalt erreichte. Aus 5 Beobachtungsreihen ergaben sich 41 Einzelwerthe, deren größte Abweichung unter einander nur 0·082° betrug und aus welchen der Werth 3·945° hervorgeht, in genauer Uebereinstimmung mit der von Joule und Playfair (*Pogg.* 71) gefundenen Zahl. Die hauptsächlichsten Bestimmungen der Temperatur des Dichtigkeitsmaximums des Wassers giebt folgende Uebersicht:

Temperatur des Dichtigkeitsmaximums des Wassers.

3·945°	F. Exner, a. a. O.
4·07	F. Rossetti, *Jahresber.* f. 1867, 45.
4·08	H. Kopp, *Jahresber.* f. 1847 u. 1848, 66.
4·00	Despretz, *Ann. chim. phys.* (1) 70.
3·945	Joule u. Playfair, *Pogg. Ann.* 71.
3·87	G. Hagen, *Jahresber.* f. 1856, 49.
3·8	Plücker u. Geissler, *Jahresber.* f. 1852, 50.
3·68	C. v. Neumann, *Jahresber.* f. 1861, 60.
3·46 bis 4·04	Pierre, *Ann. chim. phys.* (3) 18.
3·40 bis 4·85	Hallström, *Pogg.* 1.
3·47 bis 4·38	Rumford, *Phil. Trans.* 1792.

3·33	bis 4·16	Hope, *Edinb. Soc. Trans.* 5, 1805.
4·35		Tralles, *Gilb. Ann.* 27.
3·6	bis 3·9	Eckstrand, *Diss. akad.* 1819.

Spec. Gewicht des *Quecksilbers* bei 0°.

13·596, gegen dasjenige des Wassers bei 4° = 1;	Regnault (*Ann. Chim. Phys.* [3] 14, 236; *Pogg.* 74, 213).
13·595, „ „ „ „ „ „ = 1; 13·596, „ „ „ „ „ 0° = 1;	H. Kopp (*Pogg.* 1847, 72, 78; *J. B.* 1847/48, 445).
13·594, „ „ „ „ „ 4° = 1; und auf den luftleeren Raum reducirt;	Balfour Stewart (*Lond. R. Soc. Proc.* 15, 10; *J. B.* 1866, 259).

Die *absolute Ausdehnung des Quecksilbers* ist von V. Regnault (*Mémoires de l'academie* 1847, t. 21, 271 bis 328) eingehend und umfassend untersucht worden. Die betreffenden Beobachtungen bilden die Grundlage für die Bestimmung einer großen Zahl von Constanten, die für Physik und Chemie von weittragender Bedeutung sind. So kann z. B. die Ausdehnung der Gase, auf welcher die Messung der wahren Temperatur beruht, nicht bestimmt werden, wenn man nicht diejenige der sie einschließenden Gefäße kennt, und zur Bestimmung der letzteren dient nach den gegenwärtigen Hilfsmitteln am passendsten die Messung der Flüssigkeitsmengen, welche das Gefäß bei verschiedenen Temperaturen füllen. Dazu wird aber die Kenntniß der absoluten Ausdehnung der Flüssigkeit und insbesondere des Quecksilbers erfordert, da letzteres vermöge seiner großen Dichte, seines Wärmeleitungsvermögens, der leichten Reindarstellung und des beträchtlichen Abstandes seines Gefrier- und seines Siedepunkts von einander als die zu derartigen Versuchen geeignetste Flüssigkeit erscheint. Es hat nun J. Bosscha (*Pogg.* 1869, *Erg.* 5, 276; *J. B.* 1869, 82 u. 83) darauf aufmerksam gemacht, daß dem großen Verdienste der Beobachtungen Regnault's die auf die Berechnungen verwandte Sorgfalt keineswegs entspricht. Regnault hat nämlich seiner empirischen Formel, welche die Ausdehnung Δ_T als Function der Temperatur T des Luftthermometers ausdrückt,

$$\Delta_T = 0{\cdot}00017900\,T + 0{\cdot}0000000252\,3\,T^2,$$

nur drei seiner zahlreichen Versuchsergebnisse zu Grunde gelegt. Bosscha hat nun die Gesammtheit der Beobachtungen von Regnault einer neuen Berechnung unterworfen und findet den strengsten Ausdruck für das Gesetz der absoluten Ausdehnung des Quecksilbers bis zu 280° nach den Versuchen von Regnault in der Formel

$$V^t = V^o\, e^{0{\cdot}0001800\,77\,t},$$

worin V^t das Volum des Quecksilbers bei t°, V^o das Volum bei 0°, e die Basis der natürlichen Logarithmen, 2·71828 bezeichnet.

Zwischen der Formel von Regnault und der zunächst vorstehenden besteht der Unterschied, daß die erstere den bei sehr hohen Temperaturen (280° und darüber) beobachteten Ausdehnungen genügt, während die letztere das Ausdehnungsgesetz für Temperaturen zwischen 24° und 283° viel strenger ausdrückt. Regnault (*Compt. rend.* 69, 879; *J. B.* 1869, 82) selbst stimmt dieser für die Ausdehnung besseren Formel zu.

Die in nachstehender Tabelle verzeichneten Werthe stellen thermometrische Versuche von Regnault (*Mém. de l'acad.* 1847, 21, 215 bis 232)

und von G. Recknagel (*Pogg.* 1864, 123, 115) vollkommen dar und schließen sich zugleich besser an Regnault's (*Mém. de l'acad.* 1847, 21, 271 bis 328) Versuche über die absolute Ausdehnung des Quecksilbers an als die von letzterem gegebene empirische Formel und nach derselben berechnete Tabelle. Die für Temperaturmessungen mit dem Quecksilberthermometer wichtige *Ausdehnung des gewöhnlichen Glases* ist beigefügt.

Ausdehnung des *Quecksilbers* zwischen 0^0 und 200^0 und des gewöhnlichen Glases.

Temperatur des Luftthermometers.	Mittlerer Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers zwischen 0° und t°.	Differenzen.	Mittlerer Ausdehnungscoëfficient des gewöhnlichen Glases zwischen 0° und t°.
10°	0·00018038	9	0·00002554
20	0·00018047	10	0·00002577
30	0·00018057	11	0·00002600
40	0·00018068	11	0·00002623
50	0·00018079	12	0·00002646
60	0·00018091	13	0·00002669
70	0·00018104	15	0·00002692
80	0·00018119	16	0·00002715
90	0·00018135	28	0·00002738
100	0·00018153	21	0·00002761
110	0·00018174	24	0·00002784
120	0·00018198	24	0·00002807
130	0·00018222	24	0·00002830
140	0·00018246	24	0·00002853
150	0·00018270	25	0·00002877
160	0·00018295	26	0·00002900
170	0·00018321	27	0·00002923
180	0·00018348	28	0·00002946
190	0·00018376	29	0·00002969
200	0·00018405		0·00002992

Versucht man nach Recknagel (*Pogg.* 123, 186) diese Tafel über 200° hinaus auszudehnen, so kommt man, wenn man nicht das sonderbare Zugeständniß machen will, daß der Ausdehnungscoëfficient des Glases von da an langsamer zunehme und endlich gar abnehme, mit den Versuchsresultaten Regnault's in Collision, und die Differenz beträgt mehrere Grade. Man könne also nicht sagen, daß die wichtige Frage nach der Ausdehnung des Quecksilbers und des ordinären Glases über 200° hinaus schon in befriedigender Weise gelöst sei.

Neuerdings hat auch A. Wüllner (*Pogg.* 1874, 153, 440) die Ausdehnung des Quecksilbers nach den Versuchen von Regnault (s. S. 413) erörtert und findet auch die Gleichung von Bosscha (s. S. 413) aus mehreren Gründen nicht befriedigend. Wüllner hat eine neue Formel für die Ausdehnung des Quecksilbers berechnet, welche die sämmtlichen Versuche von Regnault mit einer merkwürdigen Genauigkeit wiedergiebt. Die Beobachtungen von Regnault sind so geführt, daß er die Höhe H^1 einer Quecksilbersäule von der Temperatur T bestimmte, welche einer Quecksilbersäule von der Temperatur ϑ und der Höhe H, sowie einer kleinen Quecksilbersäule von der Temperatur t das Gleichgewicht hält. Die Temperatur t war nur wenig von der Temperatur ϑ verschieden. Ist D die Dichtigkeit des Quecksilbers bei 0°, so führt die Beobachtung unmittelbar zu der Gleichung

$$H^1 \frac{D}{1 + \alpha T} = H \frac{D}{1 + \alpha\vartheta} + h \frac{D}{1 + \alpha t}.$$

Regnault löst dann die Gleichung nach $1 + \alpha T$ auf und setzt zunächst auf der anderen Seite der Gleichung für α den Dulong'schen Werth 1 : 55550; der

sich so bei der ersten Berechnung ergebende Werth von α wird dann nochmals aus der rechten Seite eingesetzt und die vorige Rechnung wiederholt u. s. w. Bosscha hat dagegen mit Recht darauf aufmerksam gemacht, daß man viel richtiger die Gleichung auf die Form bringe

$$\frac{1 + \alpha T}{1 + \alpha \vartheta} = \frac{H^1}{H + h \frac{1 + \alpha \vartheta}{1 + \alpha t}} = A.$$

Da ϑ und t sehr nahe beisammen liegen und h gegen H nur sehr klein ist, so genügt es auf der rechten Seite für α den Dulong'schen Werth einzusetzen, und dann liefert jeder Versuch einen Werth von A. Nimmt man nun an, daß α von der Form ist $\alpha = a + bt + ct^2$, so liefert jeder Versuch die Gleichung

$$\frac{1 + aT + bT^2 + cT^3}{1 + a\vartheta + b\vartheta^2 + c\vartheta^3} = A,$$

$$a(T - A\vartheta) + b(T^2 - A\vartheta^2) + c(T^3 - A\vartheta^3) = A - 1.$$

Diese Form hat Wüllner zur Rechnung angewandt und dabei die von Bosscha berechneten, in seiner zweiten Tabelle mitgetheilten und in der nachstehenden Tabelle aufgeführten Werthe von A benutzt. Als Temperaturen T und ϑ sind natürlich die direct von Regnault angegebenen Werthe eingesetzt. Die mit Benutzung sämmtlicher von Bosscha in 35 Beobachtungen zusammengezogenen Messungen von Regnault nach der Methode der kleinsten Quadrate gefundenen Werthe von a, b und c sind folgende: $\log a = 0{\cdot}2580814 - 4$ . . $a = 0{\cdot}000181163$; $\log b = 0{\cdot}0627391 - 8$ . . $b = 0{\cdot}000000011554$; $\log c = 0{\cdot}3260852 - 11$ . . $c = 0{\cdot}000000000021187$.

Die nachfolgende Tabelle liefert eine Vergleichung der Rechnung mit der Beobachtung und ist nach steigenden Temperaturen geordnet. Die erste Columne giebt die von Bosscha den Beobachtungen gegebenen Nummern nebst der Angabe, welcher der 4 Reihen von Regnault die Beobachtung angehört; die zweite die Temperaturen T, die dritte die Temperaturen ϑ; die vierte die von Bosscha aus den Beobachtungen berechneten Werthe von A; die fünfte die nach Wüllner's, die sechste die nach Regnault's, die siebente die nach Bosscha's Formel berechneten Werthe von A. Die folgenden 3 Columnen zeigen die Differenz zwischen Beobachtung und Rechnung unter D^1 nach Wüllner's, unter D^2 nach Regnault's, unter D^3 nach Bosscha's Formel. Die Vergleichung der Rubriken D^1 und D^2 zeigt, daß die neue Gleichung die beobachteten Werthe in ihrem ganzen Verlaufe besser wiedergiebt als die Gleichung von Regnault, während die Vergleichung der Werthe D^1 und D^3 zeigt, daß die neue Gleichung der Bosscha'schen vorzugsweise in den Temperaturen über 250° überlegen ist, in denen die neue Gleichung die Beobachtungen ebenso vollkommen wiedergiebt wie in den niedrigen Temperaturen. In den Temperaturen unter 250° giebt die neue Formel die Beobachtungen ebenso gut wieder wie die Bosscha'sche.

Der *mittlere Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers* von 0° bis 100° wird hiernach nicht unbeträchtlich größer als nach der Gleichung von Regnault, er wird 0·00018253 anstatt 0·00018153; besonders aber wird hiernach der Ausdehnungscoëfficient in niederen Temperaturen größer, denn während Regnault für den Ausdehnungscoëfficient zwischen 0° und 30° den Werth 0·00017976 giebt, wird er nach dieser Gleichung 0·00018153, also etwa 1 Proc. größer.

Ausdehnung des Quecksilbers.

Nr. des Versuchs.	T.	ϑ.	A beobachtet	A nach Wüllner's Formel.	A nach Regnault's Formel.	A nach Bosscha's Formel.	D[1]	D[2]	D[3]
22 IV	24·07°	10·37°	1·002461	1·002418	1·002395	1·002428	+ 0·000043	+ 0·000067	+ 0·000033
23 IV	64·19	10·60	9769	9742	9677	9751	+ 27	+ 92	+ 18
5 II	68·13	17·60	9208	9212	9153	9220	− 4	+ 55	− 12
1 I	75·18	17·96	10405	10401	10338	10406	+ 4	+ 67	− 1
24 IV	77·42	10·63	12203	12155	12075	12167	+ 48	+ 128	+ 36
25 IV	80·19	10·82	12642	12630	12546	12639	+ 12	+ 96	+ 3
6 II	85·98	17·65	12381	12435	12369	12438	− 54	+ 12	− 57
2 I	90·22	18·03	13062	13142	13071	13146	− 80	− 9	− 82
3 I	100·52	18·14	14942	15009	14937	15014	− 67	+ 5	− 72
26 IV	121·46	10·55	20298	20241	20174	20275	+ 57	+ 124	+ 23
27 IV	122·74	10·72	20458	20466	20383	20480	− 8	+ 75	− 22
7 II	123·46	17·79	19260	19327	19220	19299	− 67	+ 40	− 39
11 III	124·06	19·33	19074	19120	19047	19127	− 46	+ 27	− 53
28 IV	127·72	10·83	21401	21366	21278	21382	+ 35	+ 123	+ 19
29 IV	128·60	10·83	21575	21530	21439	21543	+ 45	+ 136	+ 32
4 I	132·14	18·01	20814	20856	20781	20861	− 42	+ 33	− 47
12 III	138·76	19·38	21834	21822	21757	21830	+ 12	+ 77	+ 4
13 III	140·12	19·54	22046	22047	21977	22053	− 1	+ 69	− 7
30 IV	146·90	10·99	24917	24889	24801	24901	+ 28	+ 116	+ 16
8 II	147·18	17·95	23575	23622	23600	23655	− 47	− 25	− 80
14 III	159·25	19·77	25520	25551	25487	25558	− 31	+ 33	− 38
9 II	166·33	18·14	27118	27170	27134	27170	− 52	− 14	− 52
15 III	169·16	19·20	27481	27501	27438	27499	− 20	+ 43	− 18
31 IV	176·21	10·97	30379	30350	30274	30350	+ 29	+ 105	+ 29
32 IV	179·64	11·10	30971	30970	30894	30950	+ 1	+ 77	+ 21
10 II	198·79	18·28	33104	33211	33160	33190	− 107	− 54	− 86
33 IV	205·07	10·99	35774	35767	35695	35740	+ 7	+ 79	+ 34
16 III	205·57	19·23	34362	34308	34262	34283	+ 54	+ 100	+ 79
17 III	223·22	18·59	37672	37752	37714	37710	− 80	− 42	− 28
34 IV	241·63	11·25	42634	42623	42642	42565	+ 11	− 8	+ 69
18 III	257·87	18·71	44230	44305	44276	44210	− 75	− 46	+ 20
35 IV	281·01	11·36	50213	50166	50098	49992	+ 47	+ 115	+ 221
19 III	287·45	18·86	49919	49943	49917	49785	− 24	+ 2	+ 134
20 III	289·41	18·87	50298	50311	50295	50154	− 13	+ 3	+ 144
21 III	299·19	18·88	52199	52199	52178	52013	0	+ 21	+ 186

Temperaturmaße. Auf der Ausdehnung der Körper durch die Wärme beruhen die meisten *Thermometer*, welche die niedrigeren Temperaturgrade anzeigen, und ein Theil der für Bestimmung der höheren Hitzgrade eingerichteten *Pyrometer*. Die Ausdehnung der permanenten, dem vollkommenen Gaszustand möglichst nahe stehenden, Gase unter constantem Druck oder der Zuwachs ihrer Spannkraft bei constantem Volum muß als das rationellste Maß für Temperaturen betrachtet werden, da der für die möglichst vollkommenen Gase bei aller Verschiedenheit der Moleküle gleiche Gang der Ausdehnung die Wahrscheinlichkeit erhöht, daß für alle diese Körper die Ausdehnung unabhängig von den Molekularkräften und einfach der Temperatur proportional ist. Die gewöhnlichen Thermometer, welche Quecksilber oder für sehr niedrige Temperaturen Weingeist enthalten, geben die Temperaturzunahme wegen der bei steigenden Wärmegraden stärker zunehmenden Ausdehnung der Flüssigkeiten etwas zu hoch an und stimmen auch unter einander wegen des verschiedenen Gangs der Ausdehnung nicht vollkommen überein. Bei ihnen kommt außerdem die Ausdehnung des Gefäßes in Betracht, welche der Ausdehnung der Flüssigkeit entgegenwirkt, so daß die unmittelbare Beobachtung den Unterschied der beiden Ausdehnungen zeigt. Hierdurch ergiebt sich eine *scheinbare* Ausdehnung der Flüssigkeit, welche geringer ist als die *wahre*. Da nun die Ausdehnung des Glases, wenn auch nicht in ganz gleicher Weise wie diejenige des Quecksilbers, bei höheren Wärmegraden stärker zunimmt als die Ausdehnung der Gase, so wird hierdurch beim Quecksilber-Thermometer die fehlerhafte Ausdehnung des Quecksilbers einigermaßen verbessert.

Im Anschluß an die S. 413 gegebenen Ausführungen bezüglich der Ausdehnung des Quecksilbers hat Bosscha (a. a. O.) den Gang des *Quecksilberthermometers* mit demjenigen des *Luftthermometers* verglichen. Er kommt zu dem Ergebniß, daß die von Regnault zwischen 0° und 100° zu $^1/_{10000}$ eines Centigrads angeschlagene Abweichung in einem angeführten Beispiele das 300-fache betrage und daß zwei sorgfältig calibrirte Thermometer mit genau übereinstimmenden Eis- und Siedepunkten zwischen 0° und 100° Unterschiede von nahe $^1/_2$ Centigrad zeigen können, indem zwischen 0° und 100° Thermometer von gewöhnlichem Glas alle höher zeigen als das Luftthermometer, und die Thermometer von Krystallglas von Choisy-le-Roi niedriger, was Regnault entgangen sei, weil dessen Berechnungen eine hinreichende Annäherung nicht erlaubten. Daher seien alle durch Regnault für specifische und latente Wärmen erhaltenen Zahlenwerthe unsicher und seien zu ihrer nothwendigen Correction die angewandten Thermometer genau mit dem Luftthermometer zu vergleichen. — Aus Anlaß dieser Darlegungen erörtert Regnault (*Compt. rend.* 1869, 69, 879; *J. B.* 1869, 82) den Gang von Thermometern aus verschiedenen Glassorten und erwähnt, daß für die seit 20 Jahren von ihm angewandten Thermometer aus gewöhnlichem, etwas Blei enthaltendem Glase die größte Abweichung von dem Luftthermometer bei 55° niemals $^1/_{10}$ Grad erreicht habe. Jedes Quecksilberthermometer, das zu genauen Versuchen dienen solle, müsse zuvor mit dem Luftthermometer

verglichen werden, und das habe er immer gethan sowohl zwischen 0° und 100° als für höhere Temperaturen; die in den Mémoires de l'Académie t. XXVI veröffentlichen Tabellen sollten einzig und allein den Unterschied in dem Gange der Quecksilberthermometer zeigen, dieselben seien nur für Gewichtsthermometer anwendbar, für welche sie gemacht seien. Hierauf beschreibt Regnault, wie Er mit seinen Quecksilberthermometern verfährt, damit die Physiker danach beurtheilen, welcher Grad des Zutrauens in dieser Hinsicht in seine Messungen zu setzen sei. Dieses einzig genaue Verfahren der Anfertigung und Vergleichung mit dem Luftthermometer habe er stets angewandt und man finde die Beschreibung desselben schon in Seiner Arbeit über die specifische Wärme der Gase, bei welcher Er zum erstenmal nicht unmittelbar das Luftthermometer angewendet habe; Er könne daher behaupten, daß in dieser Hinsicht Seine Versuchsergebnisse keiner Correction zu unterziehen seien. — In einer Replik hält Bosscha (*Arch. néerland.* 4, 461; *J. B.* 1969, 83) die Behauptung aufrecht, daß Regnault den Abweichungen des Luft- und Quecksilberthermometers zwischen 0° und 100° nicht die verdiente Beachtung geschenkt habe, und bringt hierfür aus Regnault's Schriften Belege bei.

Zur *Bestimmung des Nullpunkts von Thermometern* empfiehlt Ch. Tellier (*Compt. rend.* 1872, 75, 579; *J. B.* 1872, 52) die Anwendung von Wasser, welches einige Grade unter 0° abgekühlt ist und bei der Einleitung des Gefrierens durch ein Stückchen Eis oder durch Stoß genau die Temperatur von 0° annimmt, während das durch Schmelzen entstandene Wasser eine etwas höhere Temperatur besitzen könne, als das Eis. — Doch verwirft B. F. Craig (*Am. Chemist.* 1873, 3, 325; *J. B.* 1873, 52) dieses Verfahren zur Bestimmung des Nullpunkts von Thermometern. Der Nullpunkt sei nicht der Gefrierpunkt des Wassers, sondern der Schmelzpunkt des Eises und diesen erhalte man genau, wenn man das Instrument in feuchten Schnee bis zu dem Nullpunkt einsenke, vorausgesetzt, daß um das Gefäß herum sich nicht Wasser ansammele. Die meistens zu hohen Angaben der Thermometer entstammen nicht einer ursprünglich ungenauen Feststellung des Nullpunkts, sondern der mit der Zeit eintretenden Zusammendrückung des Thermometergefäßes.

Zur *Messung hoher Temperaturen* dienen die sogenannten Pyrometer, denen ganz verschiedene, in den nachstehenden Mittheilungen kurz angedeuteten Principien zu Grunde liegen:

Das *Luftpyrometer* gründet sich auf die in verschiedener Weise ermittelbare Ausdehnung oder die durch eine Quecksilbersäule zu messende Spannungszunahme der in einem Platingefäß enthaltenen Luft bei steigender Temperatur. Wenn die zu messende Temperatur eine gewisse Grenze überschreitet und mit ihr der Druck noch um einige Atmosphären steigt, so ist das freie Luftmanometer des Regnault'schen Luftthermometers nicht mehr praktisch anwendba , weshalb G. Codazza (*Dingl. pol. J.* 3, 210, 255; *J. B.* 1873, 53) dem Apparat ein Manometer mit comprimirter Luft beigegeben hat.

Ein *calorimetrisches Pyrometer* zur Messung hoher Temperaturen ist jüngst auch von J. Salleron (*Monit. scientif.* 1873 [3] 3, 841; *J. B.* 1873, 53) beschrieben worden. Ein Cylinder von Kupfer oder Platin, welcher zur Verringerung der Ausstrahlung oder Fortleitung der Wärme von einer Hülle aus gleichem Metall umgeben ist, nimmt die zu ermittelnde Temperatur an und wird dann rasch in das Wasser

eines Calorimeters eingesenkt. Nach Beobachtung der Temperatur des letzteren wird dann in bekannter Weise die fragliche Temperatur abgeleitet.

Das *elektrische Pyrometer* von L. W. Siemens (*Dingl. pol. J.* 209, 419; *J. B.* 1873, 53) gründet sich auf die gesetzmäßige Zunahme des Widerstands eines reinen metallischen Leiters mit steigender Temperatur. Man bedient sich einer auf passende Weise geschützten Platinspirale, welche so angeordnet ist, daß ihr Widerstand gemessen werden kann, während sie der zu ermittelnden Temperatur ausgesetzt ist. Nach durch G. C. Foster (*Dingl. pol. J.* 210, 176; *J. B.* 1873, 53) erstatteten Berichten einer Commission der British Association zeigten jedoch untersuchte Pyrometer nach einmaligem oder wiederholtem Erhitzen eine Zunahme des Leitungswiderstands, nach der aber möglicherweise keine weitere Aenderung vorkommen könnte. Von den fertig zu beziehenden Pyrometern hält A. F. Weinhold (*Pogg.* 149, 233; *J. B.* 1873, 52) nur das Siemens'sche für empfehlenswerth.

Die Theorie und Methode eines *akustischen Pyrometers* ist von A. M. Meyer (*Compt. rend.* 75, 1479; *J. B.* 1873, 54) erklärt worden. Es werden die von Temperaturveränderungen bewirkten Abweichungen in der Anzahl von Wellenlängen in Röhren ermittelt, um dadurch die Temperatur der Röhren zu messen.

Das *specifische Gewicht*, die *Wärmeausdehnung* und der *Siedepunkt* einer großen Zahl von Flüssigkeiten, sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt nach Angaben von H. Kopp (*Pogg.* 72, 1 u. 223; *Ann. Pharm.* 92, 1; *J. B.* 1847/48, 65. *Ann. Pharm.* 94, 257; 93, 157; *J. B.* 1855, 33. *Ann. Pharm.* 98, 367; *J. B.* 1856, 50), die durch ein nachgesetztes K bezeichnet, und von Pierre (*Ann. Chim. Phys.* [3] 15, 325; 19, 193; 20, 5; 21, 336; *J. B.* 1847/48, 60. *Ann. Chim. Phys.* [3] 31, 118; 33, 199; *J. B.* 1851, 48), die durch ein nachgesetztes P bezeichnet sind. Die *spec. Gewichte* gelten für 0° bezogen auf Wasser von 0° als Einheit, wo eine andere Temperatur angegeben ist, bezogen auf Wasser von dieser Temperatur als Einheit, mit Ausnahme der unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen festen Körper, für welche sich das spec. Gew. des Schmelzproducts auf Wasser von 0° als Einheit bezieht. Die *Siedepunkte* ohne nähere Angabe sind für 760 mm Barometerstand nach der Voraussetzung corrigirt, daß für kleine Abstände vom Siedepunkt das Dalton'sche Gesetz sich als gültig betrachten läßt und unter Zugrundelegung von Regnault's Bestimmungen über die Schwankungen des Siedepunkts nach dem Barometerstand bei dem Wasser (vergl. unten den Abschnitt: „Destillation, Sieden, Dampfspannung“).

Substanz.	Zusammensetzung.	Spec. Gewicht.	Siedepunkt.	Flüssigkeitsvolum, wobei das Volum = 1 gilt für t⁰ = 0⁰ oder d⁰ = 0⁰.	Temperaturgrenzen der Beobachtung.	
Methylalkohol	CH^4O	0·8207	66·3° bei 759 mm	1 + 0·0011856t + 0·0000015649t^2 + 0·0000000009111t^3	−38·0° bis +69·4°	P.
"	"	0·81796	65·5°	1 + 0·00115485t + 0·00000028046t^2 „ 0·0000000027766t^3	0 „ 69·0	K.
"	"	0·7997 bei 16·4° / 0·8142 „ 0°	64·6 bis 65·2 bei 743·7 mm	1 + 0·0011342t + 0·0000013635t^2 „ 0·0000000008741t^3	0 „ 61·2	K.
Aethylalkohol	C^2H^6O	0·8151	78·3 bei 758 mm	1 + 0·0010486t + 0·00000171510t „ 0·00000001345t^3	−32·2 „ 78·2	P.
"	"	0·80950	78·4	1 + 0·00104136t + 0·0000007836t „ 0·0000000017618t^3	0 „ 79·8	K.
Amylalkohol	$C^5H^{12}O$	0·8271	131·8° bei 75·9 mm	1 + 0·00089001t + 0·00000065729t^2 „ 0·0000000011846t^3	0 „ 80	P.
"	"	"	"	1 + 0·00089885t + 0·00000068745t^2 „ 0·0000000010096t^3	80 „ 130	P.
"	"	0·8253	131·1°	1 + 0·00090692t + 0·00000035970t^2 „ 0·0000000013786t^3	11·6 „ 130·9	K.
"	"	0·8113 bei 18·7° / 0·8248 „ 0°	131·6° bei 743·0 mm	1 + 0·0009724t − 0·00000085651t^2 „ 0·0000000020218t^3	0 „ 123·7	K.
Ameisensäure	CH^2O^2	1·2227	105·3°	1 + 0·00099269t + 0·00000062514t^2 „ 0·00000000059650t^3	5·4 „ 103·5	K.
Essigsäure	$C^2H^4O^2$	1·08005	117·3	1 + 0·00105703t + 0·00000018323t^2 „ 0·00000000096436t^3	17·7 „ 109·6	K.
Propionsäure	$C^3H^6O^2$	0·9911 bei 25·2° / 1·0161 „ 0°	141·6° bei 754·6 mm	1 + 0·0011003t + 0·00000021816t^2 „ 0·00000000069795t^3	15·3 „ 120·4	K.
Buttersäure	$C^4H^8O^2$	0·98862	157·0°	1 + 0·0010461t + 0·00000056244t^2 „ 0·0000000054201t^3	12·1 „ 141·9	K.
"	"	0·9817	163° bei 750·6 mm	1 + 0·00102573t + 0·00000083761t^2 „ 0·00000000034693t^3	0 „ 100	P.
"	"	"	"	1 + 0·00108041t + 0·00000081889t^2 „ 0·00000000033321t^3	100 „ 161	P.
Valeriansäure	$C^5H^{10}O^2$	0·9378 bei 19·6° / 0·9555 „ 0°	175.8 bei 746·5 mm	1 + 0·0010476t − 0·00000024001t^2 „ 0·00000000082466t^3	16·5 „ 161·1	K.
Ameisensäure-Methyläther	$C^2H^4O^2$	0·99840	33·4°	1 + 0·0014055t + 0·0000017131t^2 „ 0·0000000045947t^3	0 „ 30·9	K.
Ameisensäure-Aethyläther	$C^3H^6O^2$	0·9357	52·9° bei 752 mm	1 + 0·0013252t + 0·0000028625t^2 „ 0·00000000066180t^3	−32·4 „ 61·6	P.
"	"	0·94474	54·9	1 + 0·00136446t + 0·0000013538t^2 „ 0·0000000039248t^3	0 „ 63·1	K.
Essigsäure-Methyläther	$C^3H^6O^2$	0·8668?	59·5° bei 761·2 mm	1 + 0·0012960t + 0·0000029098t^2 „ 0·000000004257t^3	−34·3 „ 66·3	P.
"	"	0·95620	56·3°	1 + 0·0012779t + 0·0000039471t^2 „ 0·0000000036391t^3	0 „ 62·3	K.
Essigsäure-Aethyläther	$C^4H^8O^2$	0·9069	74·1° bei 766·5 mm	1 + 0·0012585t + 0·0000029569t^2 „ 0·000000001492t^3	−36·2 „ 72·4	P.
"	"	0·91046	74·3°	1 + 0·0012738t + 0·0000021914t^2 „ 0·0000000011797t^3	0 „ 74·8	K.
Essigsäure-Amyläther	$C^6H^{12}O^2$	0·8692 bei 15·1° / 0·8837 „ 0°	137·3° bis 137·9° bei 744·8 mm	1 + 0·0011501t − 0·00000009046t^2 „ 0·00000000013015t^3	0 „ 123·7	K.
Propionsäure-Aethyläther	$C^5H^{10}O^2$	0·8949 bei 26·3° / 0·9231 „ 0°	95·9° bis 98·0°	1 + 0·0012860t + 0·00000051386t^2 „ 0·0000000017305t^3	21·3 „ 81·3	K.
Buttersäure-Methyläther	$C^5H^{10}O^2$	1·0293	102·1° bei 743·9 mm	1 + 0·0012899t + 0·000000626025t^2 „ 0·0000000013066t^3	0 „ 99·8	P.
"	"	0·92098	95·9°	1 + 0·00119565t + 0·0000018103t^2 „ 0·00000000098292t^3	6·9 „ 94·6	K.
"	"	0·8793 bei 30·3° / 0·9091 „ 0°				
Buttersäure-Aethyläther	$C^6H^{12}O^2$	0·9019	119° bei 746·5 mm	1 + 0·0012028t + 0·0000007223t^2 „ 0·0000000022 63t^3	0 „ 100	P.
"	"	"	"	1 + 0·0006327t + 0·0000012763t^2 „ 0·000000005028t^3	100 „ 118	P.
"	"	0·90412	114·8°	1 + 0·00117817t + 0·0000013093t^2 „ 0·0000000009550t^3	12·0 „ 111·1	K.
Valeriansäure-Methyläther	$C^6H^{12}O^2$	0·901525	116·2°	1 + 0·00112115t + 0·0000017044t^2 „ 0·00000000058627t^3	5·5 „ 104·1	K.
Valeriansäure-Amyläther	$C^{10}H^{20}O^2$	0·8645 bei 17·7° / 0·8793 „ 0°	187·8° bis 188·3° bei 730·0 mm	1 + 0·0010317t + 0·0000000083254t^2 „ 0·00000000076898t^3	7·9 „ 157·0	K.
Acetylchlorid	C^2H^3ClO	1·1072 bei 16·0° / 1·1305 „ 0°	55° bis 56°	1 + 0·0013154t + 0·0000033706t^2	16·0° „ 46·7	K.
Chloral	C^2HCl^3O	1·4903 bei 22·2° / 1·5188 „ 0°	99·1° bei 745·9 mm	1 + 0·0009545t − 0·0000022139t^2 „ 0·0000000056392t^3	13·2° „ 90·0	K.

Substanz.	Zusammensetzung.	Spec. Gewicht.	Siedepunkt.	Flüssigkeitsvolum, wobei das Volum = 1 gilt für t⁰ = 0⁰ oder d⁰ = 0⁰.	Temperaturgrenzen der Beobachtung.	
Oxalsäure-Methyläther Schmelzp. — 50°; d⁰=t⁰ — 50⁰	$C^4H^6O^4$	1·1566 bei 50°		1 + 0·001079t + 0·0000015554d²	57·4 bis 106·4	K.
Oxalsäure-Aethyläther	$C^6H^{10}O^4$	1·0815 bei 18·2° 1·1016 „ 0°	184·8° bei 724·9 mm	1 „ 0·0010688t „ 0·0000008417t² + 0·0000000047255t³	8·6 „ 152·6	K.
Kohlensäure-Aethyläther	$C^5H^{10}O^3$	0·9780 bei 20° 0·9998 „ 0°	125·8° bei 749·8 mm	1 „ 0·0011711t „ 0·0000005259 6t² „ 0·0000000098521t³	10·8 „ 106·1	K.
Bernsteinsäure-Aethyläther	$C^8H^{14}O^4$	1·0475 bei 25·5° 1·0718 „ 0°	217·3° bei 748·2 mm	1 „ 0·0010088t „ 0·0000003328 2t² „ 0·0000000051701t³	17·4 „ 174·2	K.
Aethyläther	$C^4H^{10}O$	0·7358	35·5° bei 755·8 mm	1 „ 0·0015132t „ 0·0000023592t² „ 0·0000000040051t³	—15·4 „ 38·1	P.
„	„	0·73659	34·90	1 „ 0·00148026t „ 0·00000350316t² „ 0·000000027007t³	0 „ 33·0	K.
Essigsäureanhydrid	$C^4H^6O^3$	1·0709 bei 15·2° 1·0969 „ 0°	137·8° bei 757·4 mm	1 „ 0·001053071t „ 0·0000018389t² „ 0·00000000079165t³	12·6 „ 94·1	K.
Aldehyd	C^2H^4O	0·8055	22° bei 758·2 mm	1 „ 0·00165352t „ 0·0000085050t² „ 0·0000000064258t³	— 20·7 „ 21·3	P.
„	„	0·80092	20·8°	1 „ 0·0015464t „ 0·0000069745t²	0 „ 21·2	K.
Valeraldehyd	$C^5H^{10}O$	0·8057 bei 17·4° 0·8224 „ 0°	92·8° bei 740·1 mm	1 „ 0·0011963t „ 0·0000029750t² „ 0·0000000041807t³	0 „ 86·5	K.
Aceton	C^3H^6O	0·81440	56·3°	1 „ 0·00134810t „ 0·0000026090t² „ 0·0000000115592t³	0 „ 62·2	K.
Methylbromid	CH^3Br	1·6644	13° bei 759 mm	1 „ 0·0014152t „ 0·0000033153t² „ 0·000000011381t³	—34·6 „ 27·8	P.
Methyljodid	CH^3J	2·1992	43·8° bei 750·2 mm	1 „ 0·0011996t „ 0·0000021633t² „ 0·00000000051t³	—35·4 „ 61·5	P.
Aethylchlorid	C^2H^5Cl	0·9214	11° bei 758 mm	1 „ 0·0015746t „ 0·0000028137t² „ 0·000000015698t³	—31·6 „ 26·4	P.
Aethylbromid	C^2H^5Br	1·4733	40·7° bei 757 mm	1 „ 0·0013376t „ 0·0000015013t² „ 0·000000016900t³	—31·9 „ 53·7	P.
Aethyljodid	C^2H^5J	1·9755	70° bei 751·7 mm	1 „ 0·0011423t „ 0·0000019635t² „ 0·0000000006206t³	—34·8 „ 71·9	P.
Amylchlorid	$C^5H^{11}Cl$	0·8958	101·75° bei 752·4 mm	1 „ 0·00117155t „ 0·0000005007 7t² „ 0·000000013537t³	0 „ 99·8	P.
„	„	0·8625 bei 25·1°	100·9° bei 745·6 mm			
Amylbromid	$C^5H^{11}Cl$	1·1658	118·7° bei 763·4 mm	1 „ 0·00102321t „ 0·0000019008 6t² „ 0·0000000001976t³	0 „ 80	K.
„	„	„	„	1 „ 0·00107093t „ 0·0000008544 5t² „ 0·0000000007640t³	80 „ 120·2	P.
Amyljodid	$C^5H^{11}J$	1·4387 bei 22·3° 1·4676 „ 0°	147·2° bis 147·7° bei 740·2 mm	1 „ 0·0009650t „ 0·0000012314t² „ 0·0000000024111t³	11·8 „ 130·8	P.
Aethylenchlorid	$C^2H^4Cl^2$	1·2803	84·9° bei 761·9 mm	1 „ 0·00111189t „ 0·0000010469t² „ 0·0000000010341t³	—22·7 „ 83·8	K.
Aethylenbromid (t⁰ = 20·09° + d⁰)	$C^2H^4Br^2$	2·1629 bei 20·8°	132·6° bei 756·9 mm	1 „ 0·00095270t „ 0·0000013165d² „ 0·0000000010627d³	20 „ 100	P.
„	„	„	„	1 „ 0·0010168d „ 0·0000001022 3d² „ 0·000000008788d³	100 „ 132·6	P.
Butylenchlorid	$C^4H^8Cl^2$	1·0751 bei 20·7° 1·0953 „ 0°	122·3° bei 745·9 mm	1 „ 0·0009294t „ 0·0000031403t² — 0·000000004921 0t³	13·2 „ 106·4	P.
Monochloräthylchlorid	$C^2H^4Cl^2$	1·2407	64·8° bei 754·1 mm	1 „ 0·00129072t „ 0·0000001183 35t² +0·0000000021339t³	0 „ 61·3	P.
Monochloräthylenchlorid	$C^2H^3Cl^3$	1·4223	114·2° bei 755·7 mm	1 „ 0·00105641t „ 0·0000002803 5t² „ 0·0000000015088t³	0 „ 75	P.
„	„	„	„	1 „ 0·00095271t „ 0·0000031950 8t² „ 0·0000000006412t³	75 „ 114	P.
Dichloräthylchlorid	$C^2H^3Cl^3$	1·3465	74·9° bei 758·3 mm	1 „ 0·00117482t „ 0·0000035770 9t² — 0·0000000005367t³	0 „ 73·9	P.
Dichloräthylenchlorid	$C^2H^2Cl^4$	1.6116	138·6° bei 763·4 mm	1 „ 0·00083562t „ 0·0000065877 1t² — 0·0000000054142t³	0 „ 60	P.
„	„	„	„	1 „ 0·00097717t „ 0·0000007347 8t² +0·0000000004010t³	60 „ 130·3	P.
Trichloräthylenchlorid	C^2HCl^5	1·6627	153·8° bei 763·4 mm	1 „ 0·00089904t „ 0·0000024577 7t² —0·0000000012865t³	0 „ 75	P.
„	„	„	„	1 „ 0·00097339t „ 0·000000025 77t² +0·0000000006364t³	75 „ 148·3	P.
Einfach Chlorkohlenstoff	C^2Cl^4	1·6490	123·9° bei 761·8 mm	1 „ 0·00100263t „ 0·0000003279 8t² „ 0·0000000015934t³	0 „ 75	P.
„	„	„	„	1 „ 0·00092083t „ 0·0000024007 5t² — 0·0000000010076t³	75 „ 117·2	P.
Zweifach Chlorkohlenstoff	CCl^4	1·6298	78·1° bei 748·3 mm	1 „ 0·00118384t „ 0·0000008988 7t² +0·0000000013513t³	0 „ 75·8	P.

Substanz.	Zusammensetzung.	Spec. Gewicht.	Siedepunkt.	Flüssigkeitsvolum wobei das Volum = 1 gilt für t° = 0° oder d° = 0°.			Temperaturgrenzen der Beobachtung.	
Chloroform	$CHCl^3$	1·5252	63·5° bei 772·5 mm	1 + 0.00110715t	+ 0·000004664 73t^2	— 0·0000000174 33t^3	0 bis 62·7	P.
Siliciumchlorid	$SiCl^4$	1·5237	59° bei 760·1 mm	1 „ 0·0012941t	„ 0·0000021841t^2	+ 0·00000000408 64t^3	—32·4 „ 58·6	P.
Siliciumbromid	$SiBr^4$	2·8128	153·4° bei 762·5 mm	1 „ 0·00095257t	„ 0·00000075674t^2	„ 0·0000000002921t^3	0 „ 149·5	P.
Titanchlorid	$TiCl^4$	1·7609	136° bei 762·3 mm	1 „ 0·0009425 69t	„ 0·0000013458t^2	„ 0·000000000888t^3	—22·1 „ 134·2	P.
Zinnchlorid	$SnCl^4$	2·2671	115·4° bei 753·1 mm	1 „ 0·0011328t	„ 0·0000009117 1t^2	„ 0·0000000075798t^3	—19·1 „ 112·6	P.
Arsenchlorür	$AsCl^3$	2·2050	133·8° bei 756·9 mm	1 „ 0·00097907t	„ 0·0000009669 5t^2	„ 0·000000001777 72t^3	—14·9 „ 130·2	P.
Phosphorchlorür	PCl^3	1·6162	78·3° bei 751·5 mm	1 „ 0·0011286t	„ 0·0000008728 8t^2	„ 0·0000017924t^3	—35·7 „ 74·9	P.
Phosphorbromür	PBr^3	2·9249	175·3° bei 760·2 mm	1 „ 0·00084720t	„ 0·0000004367 2t^2	„ 0·0000000002528t^3	0 „ 100	P.
„	„	„	„	1 „ 0·90082427t	„ 0·0000009143 1t^2	„ 0·00000000000 55t^3	100 „ 175	P.
Antimonchlorür Schmelzp. 73·2°; d°=t°—73°	$SbCl^3$	2·676 bei 73·2°	223° bei 747·7 mm	1 „ 0·0008054d	„ 0·000001033d^2		86·0 „ 156·7	K.
Antimonbromür Schmelzp. 90°; d° = t° — 90°	$SbBr^3$	3·641 bei 90°	275·4°	1 „ 0·000576d	„ 0·0000013465d^2		110·1 „ 216·5	K.
Chlorschwefel	S^2Cl^2	1·6802 bei 16·7° 1·7055 „ 0°	144°	1 „ 0·0009591t	„ 0·0000000381 85t^2	„ 0·00000000073186t^3	11·8 „ 111·0	K.
Amylmercaptan	$C^5H^{12}S$	0·8405 bei 16·9° 0·8548 „ 0°	119·8° bei 750·7 mm	1 „ 0·0010325t	„ 0·0000017259t^2	„ 0·0000000015318t^3	10·1 „ 109·0	K.
Zweifach Schwefelmethyl	$C^2H^6S^2$	1·0636	112·4° bei 743·8 mm	1 „ 0·001017 05t	„ 0·0000015760 6t^2	„ 0·0000000019072t^3	0 „ 111·1	P.
Schwefelcyanmethyl	C^2H^3NS	1·0879	132·9° bei 757·2 mm	1 „ 0·00097007t	„ 0·0000012543 6t^2	„ 0·00000000117 57t^3	0 „ 70	P.
„	„	„	„	1 „ 0·00094808t	„ 0·0000025479 1t^2	„ 0·0000000002464t^3	70 „ 126·4	P.
Schwefeläthyl	$C^4H^{10}S$	0·8367	91° bei 759·5 mm	1 „ 0·00119643t	„ 0·0000018065 3t^2	„ 0·0000000013513t^3	0 „ 75·8	P.
Methylcyanid	C^2H^3N	1·8191 bei 16·0° 1·8347 „ 0°	70·9° bis 72·1°	1 „ 0·0012118t	„ 0·0000017780t^2	„ 0·0000000015322t^3	5·7 „ 66·1	K.
Senföl	C^4H^5NS	1·0173 bei 10·1° 1·0282 „ 0°	150·7° bei 728·9 mm	1 „ 0·0010713t	„ 0·0000000327 01t^2	„ 0·0000000073569t^3	10·1 „ 130·9	K.
Schwefelkohlenstoff	CS^2	1·2931	47·9° bei 755·8 mm	1 „ 0·0011398t	„ 0·0000013707t^2	„ 0·0000000019123t^3	—34·9 „ 59·6	P.
Schweflige Säure d° = t° + 25·85°	SO^2	1·4911 bei—20·5°	—8° bei 759·2 mm	1 „ 0·0014964d	„ 0·0000223375t^2	„ 0·000000495759t^3	—25·9 „ —9·5	P.
Schwefligsäure-Aethyläther		1·1063	160·3° bei 763·8 mm	1 „ 0·00099348t	„ 0·0000010904t^2	„ 0·0000000015394t^3	0 „ 160·1	P.
Salpetersäure-Aethyläther	$C^2H^5NO^3$	1·1123 bei 15·5° 1·1322 „ 0°	86·3° bei 728·4 mm	1 „ 0·0011290t	„ 0·0000047915t^2	„ 0·0000000018413t^3	8·9 „ 71·6	K.
Brom	Br^2	3·1872	63° bei 760 mm	1 „ 0·0010382t	„ 0·0000017114t^2	„ 0·0000000005447t^3	—7·4 „ 60·2	P.
Dibutyl	C^8H^{18}	0·7001 bei 16·4° 0·7135 „ 0°	108·5° bei 747·5 mm	1 „ 0·0012125t	„ 0·7000002793 0t^2	„ 0·0000000016297t^3	10·8 „ 87·7	K.
Olivenöl		0·9185 bei 8°		1 „ 0·000798t	„ 0·0000007726t^2	„ 0·0000000008284t^3	9·9 „ 105·6	K.
Benzol	C^6H^6	0·89911	80·4°	1 „ 0·00117626t	„ 0·0000012777 5t^2	„ 0·0000000080648t^3	11·4 „ 81·4	K.
Nitrobenzol	$C^6H^5NO^2$	1·1866 bei 14·4° 1·2002 „ 0°	219 bis 220° bei 729·4 mm	1 „ 0·0008263t	„ 0·0000005224 9t^2	„ 0·0000000013779t^3	14·4 „ 163·7	K.
Anilin	$C^6H^5NH^2$	1·0251 bei 13·7° 1·0361 „ 0°	184·8° bei 737·2 mm	1 „ 0·0008173t	„ 0·0000009191 0t^2	„ 0·00000000062784t^3	6·8 „ 153·7	K.
Cyanphenyl	C^7C^5N	1·0084 bei 16·8° 1·0230 „ 0°	190·6° bei 733·4 mm	1 „ 0·0009338t	„ 0·0000003072 2t^2	„ 0·0000000057960t^3	10·1 „ 160·0	K.
Phenol	C^6H^6O	1·0597 bei 32·9° 1·0808 „ 0°	187·6° bis 188·1° bei 746·7 mm	1 „ 0·0006744t	„ 0·0000017210t^2	„ 0·0000000005040 8t^3	32·9° „ 163·5	K.

Substanz.	Zusammensetzung.	Spec. Gewicht.	Siedepunkt.	Flüssigkeitsvolum, wobei das Volum = 1 gilt für t° = 0° oder d° = 0°.	Temperaturgrenzen der Beobachtung.	
Benzoësäure Schmelzp. 121·4°; d°=t°−121 . .	$C^7H^6O^2$	1·0838 bei 121·4°	249·2° bei 740 mm	1 + 0·0008037t + 0·0000012459d^2	132·8° bis 203·3	K.
Benzoësäure-Methyläther .	$C^8H^8O^2$	1·0876 „ 16·3° 1·1026 „ 0°	199·2° bei 746·4 mm	1 „ 0·0008939t „ 0·0000008529t^2 + 0·0000000025936t^3	0 „ 143·3	K.
Benzoësäure-Aethyläther .	$C^9H^{10}O^2$	1·0556 „ 10·5° 1·0657 „ 0°	212·9° bei 745·5 mm	1 „ 0·00093094t − 0·0000000634 29t^2 „ 0·0000000049928t^3	0 „ 197·7	K.
Benzoësäure-Amyläther .	$C^{12}H^{16}O^2$	0·9925 „ 14·4° 1·0039 „ 0°	260·7° bei 745·6 mm	1 „ 0·00082495t + 0·000000730 35t^2 „ 0·0000000012833t^3	6·3 „ 163·8	K.
Benzylalkohol . . .	$C^7H^8O^2$	1·0507 „ 15·4° 1·0628 „ 0°	206·5° bei 751·4 mm	1 „ 0·0007873t + 0·0000005129 9t^2 „ 0·0000000027250t^3	0 „ 174·8	K.
Bittermandelöl . . .	C^7H^6O	1·0499 „ 14·6° 1·0636 „ 0°	179·1° bei 751·3 mm	1 „ 0·0009402t − 0·00000082045t^2 „ 0·0000000008060t^3	0 „ 152·2	K.
Benzoylchlorid . . .	C^7H^5OCl	1·2142 „ 19·0° 1·2324 „ 0°	198·0 bis 198·3° bei 749·4 mm	1 „ 0·00085893t + 0·00000044219t^2 „ 0·0000000027139t^3	11·8 „ 146·0	K.
Salicylsäure-Methyläther .	$C^8H^8O^3$	1·1819 „ 16·0° 1·1969 „ 0°	223·0° bei 742·3 mm	1 „ 0·0008436t „ 0·00000040082t^2 „ 0·0000000025505t^3	8·5 „ 168·2	K.
Zimmtsäure-Aethyläther .	$C^{11}H^{12}O^2$	1·0498 „ 20·2° 1·0656 „ 0°	266·6°	1 „ 0·0008109t „ 0·00000064016t^2 „ 0·0000000014376t^3	12·4 „ 196·7	K.
Cymol	$C^{10}H^{14}$	0·8678 „ 12·6° 0·8778 „ 0°	177·5 bei 743·7 mm	1 „ 0·0009406t „ 0·00000038085t^2 „ 0·0000000048667t^3	0 „ 152·2	K.
Cuminol	$C^{10}H^{12}O^2$	0·9727 „ 13·4° 0·9832 „ 0°	236·6° bei 748·0 mm	1 „ 0·0008415t „ 0·00000022220t^2 „ 0·0000000034843t^3	0 „ 167·7	K.
Tereben	$C^{10}H^{32}$	0·8718	171° bei 743·8 mm	1 „ 0·00089655t „ 0·00000203667t^2 „ 0·0000000074 84t^3	0 „ 80	P.
„	„	„	„	1 „ 0·00087925t „ 0·00000080950t^2 − 0·0000000017 26t^3	80 „ 157·3	P.
Terpentinöl		0·884 „ 0°		1 „ 0·0009003t „ 0·00000195 95t^2 − 0·0000000044998t^3	−9·3 „ 105·6	K.
Naphtalin Schmelzp. 79·2°; d° = t° − 79·2° .	$C^{10}H^8$	0·9774 „ 79·2°	216·4° bis 216·8° bei 747·6 mm	1 „ 0·000747d „ 0·0000018094d^2	85·1 „ 152·6	K.

Die *Ausdehnung geschmolzener Körper*, des Phosphors, Wachses, der Stearinsäure, des Schwefels, Chlorcalciumhydrats, phosphors. Natrons und unterschwefligs. Natrons, ist schon gelegentlich der Ausdehnung dieser Körper im festen Zustand S. 357 mitgetheilt worden.

Die *Ausdehnung des geschmolzenen Schwefels* durch Wärme hat A. MOITESSIER (*Mém. de l'acad. des sciences et lettres de Montpellier*; *Section des sciences* 6, *1er fascicule* 1864, 107; *J. B.* 1866, 27) in thermometerartigen Gefäßen bestimmt. Der Schwefel war aus unterschwefligsaurem Natron durch Salzsäure gefällt, bei 120° geschmolzen und aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt, zum Theil auch blos durch Destillation gereinigter Stangenschwefel. Die gefundenen Werthe ergaben den Ausdehnungscoëfficienten δ für 1° innerhalb der Temperaturintervalle:

		δ			d
von 110°	bis 120° =	0·000551	225°	bis 250° =	0·000338
120	140	0·000490	250	275	0·000356
140	160	0·000380	275	300	0·000374
160	180	0·000210	300	350	0·000401
180	200	0·000262	350	400	0·000437
200	225	0·000320	400	440	0·000469.

Der Ausdehnungscoëfficient verringert sich demnach vom Schmelzpunkt bis gegen 170°, wo er ein Minimum erreicht und dann in normaler Weise wieder zunimmt. Die Mengen des unlöslichen Schwefels, welche bei dem Erhitzen gebildet und in einer rasch abgekühlten Portion bestimmt wurden, betrugen in Procenten der ganzen Menge des Schwefels bei:

143°	148°·6	159°·9	167°·4	179°·4	213°·5	240°9	284°·9	440°
0	2·54	7·03	14·77	22·60	27·09	26·31	29·31	30·27.

Früher (1838) hatte schon Despretz gefunden, daß der Ausdehnungscoëfficient des geschmolzenen Schwefels mit von 110° bis 250° ansteigender Temperatur ziemlich regelmäßig abnimmt. H. Kopp (siehe S. 357) fand die Ausdehnung zwischen 126° und 152° gleichförmig und von Despretz' Angaben abweichend. Neuerdings fand G. Pisati (*Deutsch. Ges. Ber.* 1874, 361 nach *Gazz. chim. ital.* IV, 29) den Ausdehnungscoëfficienten des geschmolzenen Schwefels bis 150° nicht ganz gleichförmig, aber doch äußerst wenig abnehmend, zwischen 150 und 160° rasch abnehmend, zwischen 160° und 300° wieder wachsend, aber so langsam, daß bei 300° der Werth für 150° nicht wieder erreicht ist. Die von Pisati bestimmten mittleren Coëfficienten sind etwa um 1/5 kleiner als die von Despretz und zwischen 120 bis 152° um 1/20 größer als die von Kopp bestimmten. Der Schmelzpunkt wurde bei 113 bis 113·5° (corr.) beobachtet und das spec. Gew. des kryst. Schwefels zu 2·0748 bei 0° verglichen mit Wasser von 4°.

Die *Flüssigkeitsdichten der normalen Fettsäuren* zeigen nach A. Franchimont (*Ann. Pharm.* 1873, 165, 251) von der normalen Buttersäure bis zur Nonylsäure einen Unterschied von ungefähr einer Einheit in der zweiten Decimale für je zwei aufeinander folgende Säuren, während der Unterschied zwischen Buttersäure und Propionsäure etwa vier, zwischen Propionsäure und Essigsäure etwa sechs und zwischen Essigsäure und Ameisensäure noch mehr Einheiten der zweiten Decimale beträgt, wie folgende Tabelle lehrt.

Dichte der flüssigen normalen Fettsäuren.

Namen.	Spec. Gew.	Beobachtungstemperatur.	Beobachter.
Nonylsäure	0·9065	17·5°	Franchimont u. Zincke
Octylsäure	0·9139	20	Zincke
Heptylsäure	0·9212	24	Franchimont
Capronsäure	0·9294	20	Lieben u. Rossi
Valeriansäure	0·9415	20	"
Buttersäure	0·9580	14	Linnemann
Propionsäure	0·9961	19	"
Essigsäure	1·0531	17	Oudemans
Ameisensäure	1·2353	?	?

Auffallend bleibt es, daß die Differenzen im spec. Gew. der Säuren

gerade da, wo die jetzige Theorie keine Isomeren mehr zuläßt, plötzlich stark steigen.

Nimmt man die Volume bei den Siedetemperaturen zur Einheit, so werden die Volume des *Propylchlorürs* und des *Butylchlorürs* in gleichen Abständen von ihren bezüglichen Siedepunkten durch gleiche Zahlenwerthe ausgedrückt. Die Vergleichung des *Butylbromürs* mit dem *Propylbromür* bestätigt die Beobachtung, daß eine Flüssigkeit gewöhnlich zwischen denselben Temperaturen um so ausdehnbarer ist, je niedriger ihr Siedepunkt liegt. J. PIERRE und E. PUCHOT (*Ann. Pharm.* 163, 276 u. 278; *J. B.* 1871, 60).

Ueber das *specifische Gewicht und die Contraction von Alkohol-Wasser-Mischungen* hat D. MENDELEJEFF (*Pogg.* 138, 103 bis 141 u. 230 bis 279; *J. B.* 1869, 42) umfassende Untersuchungen ausgeführt. Aber trotz aller Versuche gelang es ihm eben so wenig wie seinen Vorgängern, das Gesetz für die Veränderung der Dichte mit dem Procentgehalt an Alkohol zu finden. Er glaubt annehmen zu dürfen, daß für Temperaturen von 0° bis 30° das Maximum der Contraction der Formel $C^2H^6O,3H^2O$ entspreche. Aus den Beobachtungen leitet sich ab folgende

Dichte von Alkohol-Wasser-Gemischen (vgl. S. 412 u. 420).

Gewichtsproc. absoluten Alkohols.	Specifisches Gewicht bezogen auf Wasser von 4° = 100000			
	bei 0°	bei 10°	bei 20°	bei 30°.
0	99988	99975	99831	99579
5	99135	89113	98945	98680
10	98493	98409	98195	97892
15	97995	97816	97527	97142
20	97566	97263	96877	96413
25	97115	96672	96185	95628
30	96540	95998	95404	94751
35	95784	95174	94514	93813
40	94939	94255	93511	92787
45	93977	93254	92493	91710
50	92940	92182	91400	90577
55	91848	91074	90275	89456
60	90742	89944	89129	88304
65	89595	88790	87961	87125
70	88420	87613	86781	85925
75	87245	86427	85580	84719
80	86035	82515	84366	83483
85	84789	83967	83115	82232
90	83482	82665	81801	80918
95	82119	81291	30433	70553
100	80625	79788	78945	78096

Bestimmungen des *Dichtigkeitsmaximums und des Gefrierpunkts einiger Alkohol-Wasser-Gemische* haben F. ROSSETTI (*Compt. rend.* 70, 1092; *Pogg.* 140, 329; *J. B.* 1870, 60) die nachfolgenden Resultate geliefert:

Gewicht des Alkohols in 100 g der Mischung.	Temperatur des Dichtigkeitsmaximums.	Gefrierpunkt.
0·09	4·12°	0°
5·85	3·17	—2·63
7·80	1·82	—3·54
9·75	—0·19	—4·45
14·62	—8·48	—7·47
19·50		—12·10

Aus denselben folgt: 1) Die Erniedrigung des Gefrierpunkts unter Null steht für die weniger als 10 Proc. Alkohol enthaltenden Mischungen in geradem Verhältniß zu der Menge des Alkohols. Diese Erniedrigung beträgt 0·45 für jedes in 100 g der Mischung enthaltene Gramm Alkohol. 2) In den Mischungen, die mehr als 10 Proc. Alkohol enthalten, wächst die Erniedrigung des Gefrierpunkts in stärkerem Verhältniß als die Menge des Alkohols. 3) Die Temperatur des Maximums der Dichte ist sehr wenig verschieden von der des Wassers für die Mischungen, die weniger als 2 Proc. Alkohol enthalten. 4) Für Mischungen mit mehr als 2 Proc. Alkohol erniedrigen sich die Temperaturen des Maximums weit schneller als bei den von Rossetti (vergl. unten) untersuchten Salzlösungen. 5) Die Curve der Maxima ist eine Parabel von der Gleichung $y = -0·295\,x + 0·076\,x^2$. Die Ordinate y giebt die Erniedrigung der Temperatur des Maximums unter + 4° für die Mischung, welche die Alkoholmenge x enthält. 6) Bei der Mischung, welche 14·4 Proc. Alkohol enthält, fallen Gefrierpunkt und Temperatur des Dichtigkeitsmaximums zusammen auf —7·35°.

Rossetti hat ferner hinsichtlich des *Dichtigkeitsmaximums* acht *Lösungen von Chlornatrium* in destillirtem Wasser und zwei Proben von Seewasser aus dem adriatischen Meer untersucht und auch den *Gefrierpunkt* einer jeden dieser Lösungen bestimmt. Folgende Tabelle enthält die Ergebnisse:

Lösungen von Chlornatrium.

Gewicht des aufgelösten Salzes für 100 p.	Dichte bei 0° d°.	Dichtigkeitsmaximum dτ.	Temperatur des Maximums T.	Gefrierpunkt C.	Erniedrigung des Maximums A.	$\frac{A}{p}$	$\frac{G}{p}$
0	1·000000	1·000130	+ 4·00°	0·00°	— 0·00	—	—
0·5	1·003925	1·003988	+ 3·00	—0·32	— 1·00	—2·00	—0·64
1	1·007634	1·007666	+ 1·77	—0·65	— 2·23	—2·23	—0·65
2	1·015366	1·015367	— 0·58	—1·27	— 4·58	—2·29	—0·63
3	1·023530	1·023583	— 3·24	—1·90	— 7·24	—2·41	—0·63
4	1·030669	1·030890	— 5·63	—2·60	— 9·63	—2·41	—0·65
6	1·045975	1·046952	—11·07	—3·91	—15·07	—2·51	—0·65
7			—13·69	—4·60	—17·69	—2·53	—0·65
8		1·063102	—16·62	—5·12	—20·62	—2·58	—0·64
Wasser des adriatischen Meers vom Juni.	1·0266987	1·026774	— 3·21	—1·90			
Wasser des adriatischen Meers vom November.	1·0281413	1·0282614	— 3·90	—2·90			

Die *specifischen Gewichte von wässrigen Lösungen bei verschiedenem Gehalt an gelöster Substanz* sind nach der Zusammenstellung von G. Th. Gerlach (*Zeitschr. anal. Chem.* 1869, 8, 245 bis 297), in welche die unterdeß veröffentlichten neueren Untersuchungen von B. Franz (*J. pr. Chem.* 1872, [2] 5, 274 bis 308) eingeschaltet worden sind, in beifolgenden Tabellen wiedergegeben unter Angabe der Beobachter und der Literatur.

Colonne A enthält den Namen, die chemische Formel und das Molekulargewicht des gelösten Bestandtheils, und zwar sowohl in seinem wasserfreien Zustande, als auch in seinem mit Krystallwasser oder Hydratwasser verbundenen Zustande.

Colonne B enthält die Gewichtstheile des gelösten Körpers in seinem mit Krystallwasser oder Hydratwasser verbundenen Zustande *in* 100 *Gewichtstheilen der Lösung*; bei Salzen, welche mit Krystallwasser krystallisiren, ist das Salz im krystallisirten Zustande zu verstehen, wie es die Formel der Colonne A ausweist.

Colonne C enthält die Gewichtstheile des gelösten Körpers im wasserfreien Zustande. Sind die Werthe der Colonne B bekannt, so sind die Werthe der Colonne C demnach:

$$C = \frac{\text{Molekulargewicht des wasserfreien Salzes B}}{\text{Molekulargewicht des krystallisirten Salzes.}}$$

Colonne D enthält die Gewichtstheile des Körpers im wasserfreien Zustande, welche in 100 *Gewichtstheilen Wassers gelöst sind.*

$$D = \frac{C \,.\, 100}{100 - C.}$$

Colonne F enthält die Volume der Lösungen, wenn die zur Lösung verwendeten 100 Gewichtstheile Wassers = 100 Volume gesetzt werden.

$$F = \frac{D + 100}{\text{spec. Gew. (G).}}$$

Colonne G enthält das specifische Gewicht der Lösung.

(Siehe die S. 428 folgenden Tabellen.)

Die gesetzmäßige Reihenfolge der spec. Gewichte gleich conc. Lösungen. Zeichnet man die Curven der spec. Gewichte in der Art auf, daß die verticalen Linien des Curvennetzes den Gewichtsprocenten in 100 Theilen der Lösung entsprechen, während die horizontalen Linien die spec. Gewichte darstellen, so kommt selbst bei Gliedern ein und derselben Salzgruppe ein Durchkreuzen der Curven vor und keineswegs läßt sich eine bestimmte Gesetzmäßigkeit in der Uebereinanderlagerung derselben erkennen. So z. B. liegt bei den *Chlorverbindungen* der *Alkalien* die Curve der spec. Gewichte von LiCl-Lösungen über der Curve der spec. Gewichte von KCl-Lösungen und diese wieder über der Curve der spec. Gewichte von NaCl-Lösungen; während bei den *Bromverbindungen* der Alkalien die Lithioncurve zwar bei den niederen Concentrationsgraden ebenfalls über der Kalicurve liegt, bei den höheren Concentrationsgraden aber von derselben durchkreuzt wird; und endlich bei den *Jodverbindungen* der Alkalien die Kalicurve am höchsten liegt und darunter die Lithioncurve. Ein ganz ähnliches Verhalten kann man beim Vergleich der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen der *Magnesiagruppe* beobachten. Bei den *Chlorverbindungen* liegt die Magnesiacurve am höchsten, dann folgt die Zinkcurve und zuletzt die Cadmiumcurve; bei den *Bromverbindungen* liegt zwar noch die Magnesiacurve am höchsten, aber die Zinkcurve durchschneidet schon die Cadmiumcurve; während bei den *Jod-*

A	B	C	D	E	F	G
Formel und Molekulargewicht des gelösten Bestandtheils.	Gewichtstheile an *gewässerter* Substanz in 100 Gewichtstheilen der *Lösung*.	Gewichtstheile an *wasserfreier* Substanz in 100 Gewichtstheilen der *Lösung*.	Gewichtstheile des *wasserfreien* Salzes + 100 Gewichtstheile *Wasser*.	Relatives Volum, 100 Gewichtstheile Wasser = 100 Volum gesetzt.	Specifisches Gewicht der Lösung.	Temperatur und Beobachter.

Aetzlaugen.

A	B	C	D	E	F	G
Aetzammoniak						14°. Carius (*Ann.*
NH^3	NH^4O	NH^3			Otto.	*Pharm.* 99, 129)
17	7·647	5	5·263	107·60	0·9783	0·9790
$(NH^4)^2O$	9·176	6	6·283	109·16	0·9745	0·9749
52	10·706	7	7·527	110·78	0·9707	0·9709
	12·235	8	8·696	112·41	0·9669	0·9670
	13·725	9	9·890	114·10	0·9631	0·9631
	15·294	10	11·111	115·82	0·9593	0·9593
	16·824	11	12·359	117·65	0·9555	0·9556
	18·353	12	13·636	119·41	0·9517	0·9520
	7·647	5	5·263	107·52	0·9790	
	15·294	10	11·111	115·82	0·9593	
	22·941	15	17·647	124·97	0·9419	
	30·588	20	25·000	135·12	0·9251	
	38·235	25	33·333	146·42	0·9106	
	45·882	30	42·857	159·16	0·8976	
	53·529	35	53·846	173·57	0·8864	
		$(NH^4)^2O$				
	—	7·647	8·280	110·60	0·9790	14°. Berechnet
		15·294	18·055	122·78	0·9593	nach Carius.
		22·941	29·771	137·85	0·9419	
		30·588	44·077	155·74	0·9251	
		38·235	61·904	177·80	0·9106	
		45·882	84·782	205·86	0·8976	
		53·529	11·519	242·77	0·8864	
Aetz-Kali						
K^2O	$K^2O + H^2O$	K^2O				
94·28	5·958	5·002	5·265	100·46	1·0478	15°. Tünnermann.
$K^2O + H^2O$	12·804	10·750	12·045	101·31	1·1059	
112·28	18·195	15·277	18·032	102·03	1·1568	
	23·586	19·803	24·693	102·86	1·2122	
	28·304	23·764	31·172	103·71	1·2648	
	33·695	28·290	39·451	104·85	1·3300	
	$K^2O + H^2O$	K^2O				
	10	8·396	9·165	101·35	1·077	H. Schiff (*Ann.*
	20	16·792	20·176	102·28	1·175	*Pharm.* 107, 300).
	30	25·188	33·669	103·78	1·288	
	40	23·584	50·567	106·71	1·411	
	50	41·980	72·371	112·00	1·539	
	60	50·376	101·52	120·89	1·667	
	70	58·772	142·56	135·51	1·790	
Aetz-Natron						
Na^2O	$Na^2O + H^2O$	Na^2O				
62	7·800	6·044	6·433	98·047	1·0855	15°. Tünnermann.
$Na^2O + H^2O$	15·601	12·088	13·750	96·065	1·1841	
70	23·401	18·132	22·148	96·121	1·2708	
	31·202	24·176	31·884	98·227	1·3426	
	39·002	35·220	43·308	100·323	1·4281	

A	B	C	D	E	F	G
Formel und Moleku-largewicht des ge-lösten Bestandtheils.	Gewichtstheile an *gewässerter* Substanz in 100 Gewichtsthei-len der *Lösung*.	Gewichtstheile an *wasserfreier* Substanz in 100 Gewichtsthei-len der *Lösung*.	Gewichtstheile des *wasserfreien* Salzes + 100 Gewichtsthei-le *Wasser*.	Relatives Volum, 100 Gewichtstheile Wasser = 100 Volum gesetzt	Specifisches Gewicht der Lösung.	Temperatur und Beobachter.
Aetz-Natron	10	7·748	8·399	97·220	1·115	
	20	15·497	18·339	96·604	1·225	H. SCHIFF (*Ann. Pharm.* 107, 301).
	30	23·245	30·285	97·808	1·332	
	40	30·993	44·913	100·84	1·437	
	50	38·742	63·245	106·01	1·540	
	60	46·490	86·883	113·74	1·643	
	70	54·139	118·05	124·75	1·748	

Lösungen von kohlensauren Salzen.

A	B	C	D	E	F	G
Kohlensaures Kali						
K^2CO^3	KCO^3+2H^2O	K^2CO^3				
138·28	6·302	5	5·263	100·66	1·04572	15°. GERLACH's Salzlösungen, S. 19.
$K^2O\cdot CO^3 +$	12·604	10	11·111	101·68	1·09278	
$2H^2O$.	18·907	15	17·647	103·04	1·14179	
174·28	25·209	20	25·000	104·79	1·19286	
	31·511	25	33·333	107·03	1·24575	
	37·813	30	42·857	109·80	1·30105	
	44·115	35	53·846	113·22	1·35885	
	50·418	40	66·666	117·48	1·41870	
	56·720	45	81·818	122·82	1·48041	
	63·022	50	100·000	129·53	1·54408	
Kohlensaures Natron						
Na^2CO^3	$Na^2CO^3 +$ 10 H^2O	Na^2CO^3				
106	5·398	2	2·041	99·941	1·02101	15°. GERLACH's Salzlösungen, S. 18.
$Na^2CO^3 +$	10·796	4	4·167	99·971	1·04201	
$10H^2O$	13·496	5	5·263	100·01	1·05255	
286	16·195	6	6·383	100·06	1·06309	
	21·593	8	8·695	100·24	1·08430	
	26·991	10	11·111	100·49	1·10571	
	32·389	12	13·636	100·80	1·12740	
	37·787	14	16·161	101·05	1·14950	
	10	3·706	3·849	999·71	1·0388	23°.
	20	7·412	8·005	100·10	1·0789	H. SCHIFF (*Ann. Pharm.* 113, 186).
	30	11·118	12·509	100·22	1·1200	
	40	14·824	17·404	101·03	1·1620	
	50	18·530	22·744	101·90	1·2045	

Lösungen von Chlorverbindungen.

A	B	C	D	E	F	G
					15°. Gerlach's Salzlösungen, S. 11.	19°. H. SCHIFF (*Ann. Pharm.* 110, 74).
Chlor-Ammonium						
NH^4Cl		5	5·263	103·62	1·01580	1·0145
53·5		10	11·111	107·79	1·03081	1·0293
		15	17·647	112·56	1·04524	1·0438
		20	25·000	118·00	1·05929	1·0579
		25	35·680	126·08	1·07304	1·0714

A	B	C	D	E	F	G
Formel und Molekulargewicht des gelösten Bestandtheils.	Gewichtstheile an *gewässerter* Substanz in 100 Gewichtstheilen der *Lösung*.	Gewichtstheile an *wasserfreier* Substanz in 100 Gewichtstheilen der *Lösung*.	Gewichtstheile des *wasserfreien* Salzes + 100 Gewichtstheile *Wasser*.	Relatives Volum, 100 Gewichtstheile Wasser = 100 Volum gesetzt.	Specifisches Gewicht der Lösung.	Temperatur und Beobachter.
					15°. Gerlach's Salzlösungen S. 10.	17°5. H. SCHIFF (*Ann. Pharm.* 110, 74).
Chlor-Kalium						
KCl		5	5·263	101·95	1·03250	1·0319
74·64		10	11·111	104·25	1·06580	1·0655
		15	17·647	106·92	1·10036	1·1008
		20	25·000	110·03	1·13608	1·1372
		5·979	6·36	102·45	1·0382	19°5.
		11·269	12·70	105·01	1·0732	KREMERS (*Pogg.*
		16·269	19·43	107·85	1·1074	96, 62).
		21·309	27·08	111·14	1·1435	
		25·133	33·57	113·98	1·1718	
					Eigene Beobachtung 15° C. Gerlach's Salzlösungen S. 9.	20°. H. SCHIFF (*Ann. Pharm.* 110, 76).
Chlor-Natrium						
NaCl		5	5·263	101·58	1·03624	1·0340
58·5		10	11·111	103·52	1·07335	1·0705
		15	17·647	105·85	1·11146	1·1090
		20	25·000	108·60	1·15107	1·1490
		25	35·860	112·80	1·19228	1·1906
		6·402	6·84	102·15	1·0459	19°5.
		12·265	13·98	104·62	1·0894	KREMERS (*Pogg.*
		17·533	21·26	107·30	1·1301	96, 62).
		22·631	29·25	110·38	1·1710	
		26·530	36·11	113·11	1·2034	
Chlor-Lithium						
LiCl		10	11·111	105·02	1·0580	15°. GERLACH'S
42·5		20	25·000	111·89	1·1172	Salzlösungen
		30	42·857	120·87	1·1819	S. 10.
		40	66·666	132·73	1·2557	
		4·798	5·04	102·20	1·0278	19°5.
		9·404	10·38	104·72	1·0541	KREMERS (*Pogg.*
		15·533	18·39	108·65	1·0896	99, 444.)
		21·316	27·09	112·99	1·1247	
		30·248	43·51	121·29	1·1832	
		37·601	60·26	129·64	1·2362	
Chlor-Aluminium						
Al^2Cl^6	9·039	5	5·263	101·59	1·0361	15°. GERLACH'S
267·8	18·077	10	11·111	103·52	1·0734	Salzlösungen
Al^2Cl^6 +	27·116	15	17·647	105·75	1·1125	S. 16.
12 H^2O	36·154	20	25·000	108·35	1·1537	
483·8	45·193	25	33·333	111·16	1·1968	
	54·231	30	42·857	115·00	1·2422	

A	B	C	D	E	F	G
Formel und Molekulargewicht des gelösten Bestandtheils.	Gewichtstheile an *gewässerter* Substanz in 100 Gewichtstheilen der *Lösung*.	Gewichtstheile an *wasserfreier* Substanz in 100 Gewichtstheilen der *Lösung*.	Gewichtstheile des *wasserfreien* Salzes + 100 Gewichtstheile *Wasser*.	Relatives Volum, 100 Gewichtstheile Wasser = 100 Volum gesetzt.	Specifisches Gewicht der Lösung.	Temperatur und Beobachter.
Chlor-Aluminium						
	63·269	35	53·846	119·22	1·2905	
	72·308	40	66·666	124·23	1·3415	
Eisenchlorid						
Fe^2Cl^6		5			1·0365	17·5°.
325·5		10			1·0734	B. FRANZ (*J. pr.*
		15			1·1134	*Chem.* 1872, [2]
		20			1·1542	5, 283).
		25			1·2052	
		30			1·2568	
		35			1·3093	
		40			1·3622	
		45			1·4242	
		50			1·4867	
		55			1·5582	
		60			1·6317	
Chlor-Magnesium						
$MgCl^2$	10·606	5	5·263	101·00	1·04222	15°. GERLACH's
95	21·213	10	11·111	102·32	1·08592	Salzlösungen,
$MgCl^2+6H^2O$	31·819	15	17·647	104·01	1·13106	S. 12.
203	42·426	20	25·000	106·11	1·17800	
	53·032	25	33·333	108·64	1·22737	
	63·639	30	42·857	111·66	1·27937	
	74·259	35·007	53·863	115·33	1·33406	
	16·401	7·732	8·379	101·69	1·0658	19°5.
	29·394	13·857	16·085	103·69	1·1195	KREMERS (*Pogg.*
	41·036	19·345	23·984	105·95	1·1702	105, 368).
	55·625	26·222	35·542	109·60	1·2366	
	68·577	32·328	47·775	113·54	1·3016	
	10	4·680	4·910	101·88	1·0345	24°.
	20	9·360	10·326	103·13	1·0698	H. SCHIFF (*Ann.*
	30	14·040	16·333	105·16	1·1062	*Pharm.* 110, 72).
	40	18·720	23·032	107·53	1·1441	
	50	23·400	30·548	110·30	1·1836	
	60	28·080	39·043	113·48	1·2252	
	70	32·760	48·721	117·18	1·2692	
	80	37·440	59·846	121·47	1·3159	
Chlor-Calcium						
$CaCl^2$	9·869	5	5·263	100·96	1·04259	15°. GERLACH's
111	19·737	10	11·111	102·22	1·08695	Salzlösungen
$CaCl^2+6H^2O$	29·606	15	17·647	103·78	1·13360	S. 13.
219	39·474	20	25·000	105·74	1·18222	
	49·342	25	33·333	108·08	1·23365	
	59·211	30	42·857	110·92	1·28789	
	69·079	35	53·846	114·44	1·34430	
	90·440	40·656	68·509	119·42	1·41104	

A	B	C	D	E	F	G
Formel und Moleku-largewicht des ge-lösten Bestandtheils.	Gewichtstheile an *gewässerter* Substanz in 100 Gewichtsthei-len der *Lösung*.	Gewichtstheile an *wasserfreier* Substanz in 100 Gewichtsthei-len der *Lösung*.	Gewichtstheile des *wasserfreien* Salzes + 100 Gewichtsthei-le *Wasser*.	Relatives Volum, 100 Gewichtstheile Wasser = 100 Volum gesetzt.	Specifisches Gewicht der Lösung.	Temperatur und Beobachter.
Chlor-Calcium						
	19·884	10·075	11·203	102·47	1·0852	19°5.
	36·709	18·600	22·849	105·43	1·1652	Kremers (*Pogg.*
	52·297	26·497	36·049	109·30	1·2447	105, 363).
	63·988	32·421	47·973	113·01	1·3094	
	75·457	38·232	61·893	117·65	1·3760	
	12·860	6·516	6·97	101·44	1·0545	19°5.
	22·055	11·174	12·58	102·77	1·0954	Kremers (*Pogg.*
	37·336	18·917	23·33	105·58	1·1681	99, 444).
	52·596	26·648	36·33	109·34	1·2469	
	66·374	33·630	50·67	113·85	1·3234	
	76·209	38·613	62·90	117·99	1·3806	
	10	5·068	5·339	101·22	1·0407	18°3.
	20	10·136	11·279	102·68	1·0838	H. Schiff (*Ann.*
	30	15·204	17·931	104·44	1·1292	*Pharm.* 110, 71).
	40	20·272	25·427	106·59	1·1768	
	50	25·340	33·941	109·23	1·2262	
	60	30·408	43·696	112·50	1·2773	
	70	35·476	54·982	116·53	1·3300	
Chlor-Strontium						
$SrCl^2$	8·401	5	5·263	100·70	1·04533	15°. Gerlach's
158·56	16·803	10	11·111	101·67	1·09287	Salzlösungen,
$SrCl^2 + 6H^2O$	25·204	15	17·647	102·85	1·14387	S. 15.
266·56	33·606	20	25·000	104·26	1·19890	
	42·008	25	33·333	105·98	1·25806	
	50·609	30	42·857	108·06	1·32199	
	56·084	33·378	50·101	109·68	1·36847	
	15·011	8·934	9·81	101·46	1·0823	19°5.
	28·145	16·750	20·12	103·27	1·1632	Kremers (*Pogg.*
	39·340	23·413	30·57	105·29	1·2401	99, 444).
	48·893	29·098	41·04	107·55	1·3114	
	57·257	34·076	51·69	109·79	1·3816	
	18·936	11·270	12·701	102·03	1·1046	19°5.
	34·543	20·558	25·877	104·39	1·2059	Kremers (*Pogg.*
	47·742	28·413	39·690	107·34	1·3014	105, 362).
	57·304	34·103	51·756	109·79	1·3823	
Chlor-Barium						
$BaCl^2$	5·864	5	5·263	100·65	1·04584	15°. Gerlach's
208·1	11·729	10	11·111	101·46	1·09508	Salzlösungen.
$BaCl^2 + 2H^2O$	17·593	15	17·647	102·44	1·14846	S. 14.
244·1	23·458	20	25·000	103·64	1·20611	
	30·461	25·97	35·080	105·31	1·28267	
	9·566	8·156	8·88	101·19	1·0760	19°5.
	18·094	15·426	18·24	102·63	1·1521	Kremers (*Pogg.*
	25·319	21·587	27·53	104·15	1·2245	99, 444).
	30·691	26·166	35·44	105·51	1·2837	

A	B	C	D	E	F	G
Formel und Molekulargewicht des gelösten Bestandtheils.	Gewichtstheile des *krystallisirten* Salzes in 100 Gewichtstheilen *der Lösung*.	Gewichtstheile des *wasserfreien* Salzes in 100 Gewichtstheilen *der Lösung*.	Gewichtstheile des *wasserfreien* Salzes + 100 Gewichtstheile *Wasser*.	Relatives Volum. 100 Gewichtstheile Wasser = 100 Volum gesetzt.	Specifisches Gewicht der Lösung.	Temperatur und Beobachter.
	5	4·263	4·453	100·68	1·0374	21·5° H. Schiff
	10	8·526	9·299	101·43	1·0776	(*Ann. Pharm.*
	15	12·789	14·664	102·27	1·1211	110, 73).
	20	17·051	20·556	103·19	1·1683	
	25	21·314	27·025	104·14	1·2197	
	30	25·577	34·377	105·40	1·2750	
Chlor-Cadmium						
$CdCl^2$		14·899	17·508	103·06	1·1402	19·5° Kremers
283		25·935	35·017	106·39	1·2690	(*Pogg.* 105, 366).
$CdCl^2$		35·631	55·352	110·65	1·4040	
+ ?H^2O		41·627	71·311	114·21	1·5000	
?		53·230	113·810	123·86	1·7266	
Chlor-Zink						
$ZnCl^2$	15·713	13·876	16·111	102·98	1·1275	19·5° Kremers
136·2	29·238	25·819	34·806	108·14	1·2466	(*Pogg.* 105, 367).
$ZnCl^2$	42·446	37·483	59·959	115·34	1·3869	
+ H^2O	55·778	49·257	97·075	126·73	1·5551	
154·2						
Zinn-Chlorür						
Sn^2Cl^4	5	4·198	4·382	101·03	1·0331	15° Gerlach
378	10	8·397	9·167	102·18	1·0684	(*Monatschrift des*
Sn^2Cl^4	15	12·595	14·410	103·54	1·1050	*Gewerbe-Vereins*
+ $4H^2O$	20	16·794	20·183	105·04	1·1442	*zu Cöln. August-*
450	25	20·992	26·570	106·77	1·1855	*heft* 1867 S. 281).
	30	25·190	33·673	108·68	1·2300	
	35	29·389	41·621	110·82	1·2779	
	40	33·587	50·574	113·23	1·3298	
	45	37·786	60·735	116·05	1·3850	
	50	41·984	72·367	119·28	1·4451	
	55	46·183	85·814	123·00	1·5106	
	60	50·381	101·54	127·37	1·5823	
	65	54·579	120·16	132·64	1·6598	
	70	58·778	142·59	139·01	1·7452	
	75	62·976	169·64	149·96	1·8399	
	80	67·175	204·65	156·59	1·9455	
Zinnchlorid						
$SnCl^4$	13·469	10	11·111	102·69	1·082	15° Gerlach
260	26·937	20	25·000	106·48	1·174	(*Monatschrift des*
$SnCl^4$	40·405	30	42·857	111·70	1·279	*Gewerbe-Vereins*
+ $5H^2O$	53·874	40	66·666	118·70	1·404	*zu Cöln. August-*
350	67·342	50	100·000	128·43	1·556	*heft* 1865 S. 235).
	80·811	60	150·000	143·54	1·743	
	94·279	70	233·333	168·94	1·973	
	—	100	—	—	2·234	

A	B	C	D	E	F	G
Formel und Molekulargewicht des gelösten Bestandtheils.	Gewichtstheile an *gewässerter* Substanz in 100 Gewichtstheilen der *Lösung*.	Gewichtstheile an *wasserfreier* Substanz in 100 Gewichtstheilen der *Lösung*.	Gewichtstheile des *wasserfreien* Salzes + 100 Gewichtstheile *Wasser*.	Relatives Volum, 100 Gewichtstheile Wasser = 100 Volum gesetzt.	Specifisches Gewicht der Lösung.	Temperatur und Beobachter.
Kobaltchlorür						
Co^2Cl^4		5			1·0496	17·5° B. Franz
259·6		10			1·0997	(*J. pr. Chem.* 1872,
		15			1·1579	[2] 5, 284).
		20			1·2245	
		25			1·3002	
		Gesättigte Lösung			1·3613	
Nickelchlorür						
Ni^2Cl^4		5			1·0493	17·5° B. Franz
259·6		10			1·0995	(*J. pr. Chem.* 1872,
		15			1·1578	[2] 5, 285).
		20			1·2245	
		25			1·3003	
Kupferchlorid						
$CuCl^2$		5			1·0455	17·5° B. Franz
134·5		10			1·0920	(*J. pr. Chem.* 1872,
		15			1·1565	[2] 5, 286).
		20			1·2223	
		25			1·2918	
		30			1·3618	
		35			1·4447	
		40			1·5284	

Lösungen von Bromverbindungen.

A	B	C	D	E	F	G
Brom-Kalium						
KBr		10·088	11·22	103·42	1·0754	19·5° Kremers
119·14		19·015	23·48	107·35	1·1503	(*Pogg.* 96, 62).
		26·670	36·37	111·61	1·2219	
		34·080	51·70	116·77	1·2992	
		39·500	65·29	121·42	1·3613	
		17·412	21·082	103·59	1·1359	19·5° Kremers
		29·304	41·450	113·38	1·2476	(*Pogg.* 105, 369).
		37·789	60·746	119·90	1·3407	
Brom-Natrium						
NaBr		13·164	15·08	103·75	1·1092	19·5° Kremers
103		24·093	31·74	108·23	1·2172	(*Pogg.* 96, 63).
		33·083	49·44	113·20	1·3202	
		41·643	71·36	119·53	1·4337	
		46·981	88·61	124·66	1·5130	
		16·935	20·388	105·15	1·2450	19·5° Kremers
		29·888	42·630	111·20	1·2826	(*Pogg.* 105, 369).
		38·383	62·297	116·88	1·3885	
		46·819	88·039	124·50	1·5096	

A	B	C	D	E	F	G
Formel und Molekulargewicht des gelösten Bestandtheils.	Gewichtstheile des *krystallisirten* Salzes in 100 Gewichtstheilen der *Lösung*.	Gewichtstheile des *wasserfreien* Salzes in 100 Gewichtstheilen der *Lösung*.	Gewichtstheile des *wasserfreien* Salzes + 100 Gewichtstheile *Wasser*.	Relatives Volum, 100 Gewichtstheile Wasser = 100 Volum gesetzt.	Specifisches Gewicht der Lösung.	Temperatur und Beobachter.
Brom-Lithium						
LiBr		16·357	19·556	106·26	1·1252	19·5° Kremers
87		31·766	46·558	115·22	1·2719	(*Pogg.* 105, 371).
		41·712	71·560	123·67	1·3872	
		58·842	112·06	137·01	1·5478	
Brom-Magnesium						
$MgBr^2$		16·848	20·2	103·97	1·1561	19·5° Kremers
184		28·033	38·9	108·12	1·2847	(*Pogg.* 108, 118).
		35·041	53·9	111·76	1·3774	
		41·415	70·7	115·74	1·4748	
		47·781	91·5	121·00	1·5826	
Brom-Calcium						
$CaBr^2$		15·002	17·65	103·33	1·1386	19·5° Kremers
200		26·161	35·43	106·97	1·2660	(*Pogg.* 99, 445).
		35·860	55·91	111·50	1·3983	
		43·516	77·04	116·37	1·5214	
		50·749	102·56	122·64	1·6517	
		15·183	17·9	103·37	1·1406	19·5° Kremers
		27·431	37·8	107·49	1·2820	(*Pogg.* 108, 116).
		36·184	56·7	111·79	1·4018	
		43·246	76·2	116·23	1·5160	
		48·770	95·2	120·84	1·6153	
		56·064	127·6	129·66	1·7554	
Brom-Strontium						
$SrBr^2$		13·905	16·15	102·54	1·1327	19·5° Kremers
247·6		24·841	33·05	105·43	1·2620	(*Pogg.* 99, 445).
		33·115	49·51	108·47	1·3784	
		41·027	69·57	112·26	1·5106	
		49·528	98·13	117·87	1·6809	
		20·399	25·625	104·17	1·2059	19·5° Kremers
		36·182	56·697	109·79	1·4273	(*Pogg.* 108, 115).
		45·923	84·921	115·37	1·6028	
Brom-Barium						
$BaBr^2$		15·080	17·81	102·98	1·1440	19·5° Kremers
297		27·970	38·83	106·75	1·3005	(*Pogg.* 99, 444).
		37·857	60·92	110·92	1·4507	
		45·046	81·97	115·05	1·5816	
		51·143	104·68	119·59	1·7115	
		24·201	31.928	105·63	1·2490	19·5° Kremers
		39·083	64·153	111·59	1·4710	(*Pogg.* 105, 372).
		49·039	96·230	117·93	1·6639	

28*

A	B	C	D	E	F	G
Formel und Moleku-largewicht des ge-lösten Bestandtheils.	Gewichtstheile des *krystallisirten* Salzes in 100 Gewichtsthei-len der *Lösung*.	Gewichtstheile des *wasserfreien* Salzes in 100 Gewichtsthei-len der *Lösung*.	Gewichtstheile des *wasserfreien* Salzes + 100 Gewichtstheile *Wasser*.	Relatives Volum, 100 GewichtstheileWasser = 100 Volum gesetzt.	Specifisches Gewicht der Lösung.	Temperatur und Beobachter.
Brom-Cadmium						
$CdBr^2$		24·839	33·048	105·85	1·2570	19·5° KREMERS
272		37·703	60·520	111·24	1·4430	(*Pogg.* 108, 117).
		48·082	92·616	117·38	1·6413	
Brom-Zink						
$ZnBr^2$		18·301	22·4	103·30	1·1849	19·5° KREMERS
225		31·694	46·4	108·29	1·3519	(*Pogg.* 108, 117).
		43·182	76·0	115·21	1·5276	
		52·652	111·2	123·64	1·7082	
		59·083	144·4	131·93	1·8525	
		68·057	213·0	148·86	1·1027	
		Lösungen von Jodverbindungen.				
Jod-Kalium						
KJ		18·073	22·06	106·21	1·1492	19·5° KREMERS
165·99		31·586	46·17	113·20	1·2913	(*Pogg.* 96, 63).
		43·528	77·08	122·34	1·4474	
		52·855	112·11	132·96	1·5958	
		58·996	143·88	142·65	1·7096	
KJ		22·008	28·219	108·15	1·1856	19·5° KREMERS
166		35·941	56·104	116·10	1·3445	(*Pogg.* 108, 119).
		48·086	92·622	127·20	1·5144	
		57·587	135·78	140·16	1·6822	
		10	11·111	102·95	1·0793	21° H. SCHIFF
		20	25·000	106·79	1·1705	(*Ann. Pharm.*
		30	42·857	111·75	1·2784	110, 75).
		40	66·666	121·13	1·4079	
		50	100·000	127·88	1·5640	
		60	150·000	142·72	1·7517	
Jod-Natrium						
NaJ		24·128	31·8	107·73	1·2234	19·5° KREMERS
150		38·838	63·5	115·50	1·4155	(*Pogg.* 108, 120).
		49·953	99·9	125·46	1·5942	
		57·983	138·0	135·20	1·7603	
Jod-Lithium						
LiJ		19·562	24·320	104·23	1·1656	19·5° KREMERS
134		33·775	51	113·79	1·3270	(*Pogg.* 111, 60).
		43·576	77·235	121·02	1·4646	
		51·667	106·9	128·90	1·6052	
		60·867	155·54	141·87	1·7971	

A	B	C	D	E	F	G
Formel und Molekulargewicht des gelösten Bestandtheils.	Gewichtstheile des *krystallisirten* Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile des *wasserfreien* Salzes in 100 Gewichtstheilen der *Lösung*.	Gewichtstheile des *wasserfreien* Salzes + 100 Gewichtstheile *Wasser*.	Relatives Volum, 100 Gewichtstheile Wasser = 100 Volum gesetzt.	Specifisches Gewicht der Lösung.	Temperatur und Beobachter.
Jod-Magnesium						
MgJ^2		20·319	25·5	104·74	1·1982	19·5° KREMERS
278		35·746	55·63	110·81	1·4045	(*Pogg.* 111, 62).
		43·250	76·22	115·02	1·5320	
		52·290	109·6	121·92	1·7192	
		57·100	133·1	127·10	1·8340	
Jod-Calcium						
CaJ^2		23·547	30·8	105·68	1·2377	19·5° KREMERS
294		40·873	69·13	113·48	1·4905	(*Pogg.* 111, 65).
		49·135	96·6	118·94	1·6529	
		60·394	151·49	131·73	1·9168	
		61·715	161·2	133·31	1·9594	
Jod-Strontium						
SrJ^2		22·840	29·6	105·01	1·2343	19·5° KREMERS
341·6		37·560	60·15	110·35	1·4513	(*Pogg.* 111, 64).
		49·213	96·9	117·53	1·6753	
		57·323	134·32	124·75	1·8788	
		63·544	174·3	133·11	2·0607	
Jod-Barium						
BaJ^2		32·341	47·8	107·91	1·3696	19·5° KREMERS
391		46·488	86·88	115·00	1·6251	(*Pogg.* 111, 63).
		55·831	126·4	122·21	1·8526	
		62·538	166·94	130·30	2·0487	
Jod-Cadmium						
CdJ^2		29·258	41·358	107·94	1·3096	19·5° KREMERS
366		45·921	84·912	116·13	1·5923	(*Pogg.* 111, 61).
Jod-Zink						
ZnJ^2		23·077	30	105·35	1·2340	19·5° KREMERS
319		42·650	74·36	145·17	1·5121	(*Pogg.* 111, 61).
		56·332	129	128·14	1·7871	
		63·496	173·94	138·74	1·9746	
		75·996	316·6	173·76	2·3976	

Lösungen von unterschwefligsauren Salzen.

A	B	C	D	E	F	G
Unterschwefligsaures Natron						
$Na^2S^2O^3$	10	6·371	6·805	101·45	1·0529	19° H. SCHIFF
158	20	12·742	14·603	103·36	1·1087	(*Ann. Pharm.*
$Na^2S^2O^3$	30	19·113	23·629	105·88	1·1676	113, 187).
$+ 5H^2O$	40	25·484	34·199	109·13	1·2297	
248	50	31·855	46·746	113·29	1·2954	

Lösungen von schwefelsauren Salzen.

A	B	C	D	E	F	G
Schwefelsaures Ammoniak						
$(NH^4)SO^4$		10	11·111	105·07	1·0575	19° H. SCHIFF
132		20	25·000	112·12	1·1149	(*Ann. Pharm.*
		30	42·857	121·85	1·1724	110, 74).
		40	66·666	135·67	1·2284	
		50	100·000	155·16	1·2890	

A	B	C	D	E	F	G
Formel und Moleculargewicht des gelösten Bestandtheils.	Gewichtstheile des *krystallisirten* Salzes in 100 Gewichtstheilen der *Lösung*.	Gewichtstheile des *wasserfreien* Salzes in 100 Gewichtstheilen der *Lösung*.	Gewichtstheile des *wasserfreien* Salzes + 100 Gewichtstheile *Wasser*.	Relatives Volum, 100 Gewichtstheile Wasser = 100 Volum gesetzt.	Specifisches Gewicht der Lösung.	Temperatur und Beobachter.
Schwefelsaures Kali						
K^2SO^4		1	1·000	100·18	1·00820	15° Gerlach
174·3		3	3·093	100·63	1·02447	(*Salzlösungen* 21).
		5	5·263	101·13	1·04091	
		7	7·527	101·66	1·05776	
		9	9·890	102·28	1·07499	
		9·92	11·013	102·50	1·08305	
		2·401	2·46	100·53	1·0192	19·5° Kremers
		4·744	4·98	101·10	1·0384	(*Pogg.* 96, 63).
		6·968	7·49	101·73	1·0567	
		9·264	10·21	102·41	1·0762	
		10·945	12·29	102·94	1·0908	
Schwefelsaures Natron						
Na^2SO^4	4·536	2	2·041	100·21	1·01822	15° Gerlach
142	9·072	4	4·167	100·50	1·03650	(*Salzlösungen* 20).
Na^2SO^4	13·608	6	6·383	100·83	1·05500	
+ $10H^2O$	18·144	8	8·696	101·23	1·07375	
322	22·680	10	11·111	101·67	1·09275	
	27·107	11·952	13·575	102·16	1·11170	
	27·216	12	13·636	102·17	1·11217	
	6·563	2·894	2·98	100·35	1·0262	19·5° Kremers
	12·676	5·589	5·92	100·80	1·0508	(*Pogg.* 96, 63).
	18·133	7·995	8·69	101·28	1·0732	
	23·901	10·539	11·78	101·84	1·0976	
	28·288	12.473	14·25	102·36	1·1161	
	5	2·205	2·255	100·27	1·0198	19° H. Schiff
	10	4·410	4·613	100·61	1·0398	(*Ann. Pharm.*
	15	6·615	7·084	101·01	1·0601	101, 70).
	20	8·820	9·673	101·48	1·0807	
	25	11·025	12·391	102·03	1·1015	
	30	13·230	15·074	102·50	1·1226	
Schwefelsaures Manganoxydul						
$MnSO^4$ 151·14	5	3·387	3·506	100·30	1·0320	15° Gerlach
$MnSO^4$ +	10	6·773	7·265	100·71	1·0650	(*Monatsschrift*
$4H^2O$ 223·14	15	10·160	11·309	101·18	1·1001	*des Gewerbe-*
	20	13·546	15·668	101·80	1·1363	*Vereins zu Cöln*).
	25	16·933	20·384	102·44	1·1751	
	30	20·319	24·920	102·81	1·2150	
	35	23·706	31·072	104·20	1·2579	
	40	27·093	37·462	105·43	1·3038	
	45	30·479	43·842	106·59	1·3495	
	50	33·866	51·208	108·12	1·3986	
	55	37·253	59·371	109·80	1·4514	

A	B	C	D	E	F	G
Formel und Molekulargewicht des gelösten Bestandtheils.	Gewichtstheile des *krystallisirten* Salzes in 100 Gewichtsthln. *der Lösung.*	Gewichtstheile des *wasserfreien* Salzes in 100 Gewichtstheilen *der Lösung.*	Gewichtstheile des *wasserfreien* Salzes + 100 Gewichtstheile *Wasser.*	Relatives Volum, 100 Gewichtstheile Wasser = 100 Volumen.	Specifisches Gewicht der Lösung.	Temperatur und Beobachter.
					Eigene Beobachtung 15° C. *Monatsschrift des Gewerbe-Vereins zu Cöln.*	17·2° H. SCHIFF (*Ann. Pharm.* 110, 73).
Schwefelsaures Eisenoxydul						
$Fe^2(SO^4)^3$	5	2·734	2·811	100·14	1·0267	1·0266
304	10	5·468	5·784	100·39	1·0537	1·0547
$Fe^2(SO^4)^3$	15	8·201	8·934	100·65	1·0823	1·0842
$+ 14H^2O$	20	10·935	12·277	100·94	1·1124	1·1151
139	25	13·669	15·834	101·34	1·1430	1·1473
556	30	16·403	19·622	101·91	1·1738	1·1808
	35	19·137	23·672	102·52	1·2063	1·2155
	40	21·870	27·995	113·29	1·2391	1·2513
Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak. Doppelsalz						
			200 Wasser	200 Wasser		
$Fe^2(SO^4)^2 +$	5·87	4·253	8·882	201·80	1·0351	16·5° H. SCHIFF
$2(NH^4)^2SO^4$	8·80	6·376	13·619	202·89	1·0529	(*Ann. Pharm.*
$+ 12H^2O$ 568	11·74	8·506	18·592	204·08	1·0711	108, 337).
	17·60	12·751	29·230	206·83	1·1083	
	26·40	19·126	47·298	211·98	1·1666	
Schwefelsaures Eisenoxyd						
$Fe^4(SO^4)^6$		5			1·0426	17·5° B. FRANZ
400		10			1·0854	(*J. pr. Chem.*
		15			1·1324	1872, [2] 5, 287).
		20			1·1825	
		25			1·2426	
		30			1·3090	
		35			1·3782	
		40			1·4506	
		45			1·5298	
		50			1·6148	
		55			1·7050	
		60			1·8006	
Schwefelsaure Magnesia						
$MgSO^4$ 120	10·244	5	5·263	100·10	1·05154	15° GERLACH
$MgSO^4 +$	20·487	10	11·111	100·53	1·10529	(*Salzlösungen* 21).
$7H^2O$ 246	30·731	15	17·647	101·23	1·16222	
	40·975	20	25·000	102·28	1·22212	
	51·218	25	33·333	103·77	1·28478	
	51·726	25·248	33·776	103·86	1·28802	
$MgSO^4$	10	4·878	5·128	100·25	1·0487	23° H. SCHIFF
120	20	9·756	10·811	100·76	1·0997	(*Ann. Pharm.*
$MgSO^4$	30	14·634	17·142	101·55	1·1536	113, 186).
$+ 7H^2O$	40	19·512	24·242	102·61	1·2108	
246	50	24·390	32·258	103·96	1·2722	

A	B	C	D	E	F	G
Formel und Molekulargewicht des gelösten Bestandtheils.	Gewichtstheile des *krystallisirten* Salzes in 100 Gewichtstheilen der *Lösung.*	Gewichtstheile des *wasserfreien* Salzes in 100 Gewichtstheilen der *Lösung.*	Gewichtstheile des *wasserfreien* Salzes + 100 Gewichtstheile *Wasser.*	Relatives Volum, 100 Gewichtstheile Wasser = 100 Volum gesetzt.	Specifisches Gewicht der Lösung.	Temperatur und Beobachter.
Schwefelsaure Magnesia-Kali. Doppelsalz						
			200 Wasser	200 Wasser		
$K^2SO^4 MgSO^4$	5	3·658	7·594	210·01	1·0327	15° H. SCHIFF
294·3, K^2SO^4	10	7·316	15·787	202·27	1·0668	(*Ann. Pharm.*
$MgSO^4$ +	15	10·974	24·654	203·84	1·1021	113, 197).
$6H^2O$ 402·3	20	14·632	34·280	205·73	1·1388	
Schwefelsaures Zinkoxyd					15·5° Gerlach *Monatsschr. d. Gewerbe-Ver. zu Cöln.*	20° H. SCHIFF (*Ann. Pharm.* 110, 72).
$ZnSO^4$ 161·2	5	2·805	2·886	100·00	1·0288	1·0289
$ZnSO^4$ +	10	5·611	5·944	100·01	1·0593	1·0588
$7H^2O$ 287·2	15	8·416	9·189	100·13	1·0905	1·0899
	20	11·221	12·639	100·25	1·1236	1·1222
	25	14·027	16·316	100·50	1·1574	1·1560
	30	16·832	20·238	100·76	1·1933	1·1914
	35	19·637	24·435	101·05	1·2315	1·2285
	40	22·443	28·938	101·45	1·2709	1·2674
	45	25·248	33·776	102·12	1·3100	1·3083
	50	28·054	38·994	102·71	1·3532	1·3511
	55	30·859	44·632	103·41	1·3986	1·3964
	60	33·664	50·748	104·32	1·4451	1·4439
Schwefelsaures Kupferoxyd						
$CuSO^4$ 159·5	5	3·195	3·300	100·11	1·0319	18° H. SCHIFF
$CuSO^4$ +	10	6·391	6·827	100·32	1·0649	(*Ann. Pharm.*
$5H^2O$ 249·5	15	9·586	10·603	100·61	1·0993	110, 71).
	20	12·782	14·655	100·99	1·1354	
	25	15·977	19·015	101·39	1·1738	
	30	19·173	23·721	101·86	1·2146	
Eisenalaun; schwefelsaures Eisenoxyd-Kali						
K^2SO^4 +	5				1·0268	17·5° B. FRANZ
$Fe^2(SO^4)^3$ +	10				1·0466	(*J. pr. Chem.* 1872,
$24H^2O$ 1006·3	15				1·0672	[2] 5, 288).
	20				1·0894	
	25				1·1136	
	30				1·1422	
Chromalaun; schwefelsaures Chromoxyd-Kali						
K^2SO^4 +	5				1·0174	17·5° B. FRANZ
$Cr^2(SO^4)^3$ +	10				1·0342	(*J. pr. Chem.* 1872,
$24H^2O$ 999·1	15				1·0524	[2] 5, 289).
	20				1·0746	
	25				1·1004	
	30				1·1274	
	35				1·1572	

A	B	C	D	E	F	G
Formel und Molekulargewicht des gelösten Bestandtheils.	Gewichtstheile des *gewässerten* Salzes in 100 Gewichtstheilen der *Lösung*.	Gewichtstheile des *wasserfreien* Salzes in 100 Gewichtstheilen der *Lösung*.	Gewichtstheile des *wasserfreien* Salzes + 100 Gewichtstheile *Wasser*.	Relatives Volum, 100 Gewichtstheile Wasser = 100 Volum gesetzt.	Specifisches Gewicht der Lösung.	Temperatur und Beobachter.
Chromalaun; schwefelsaures Chromoxyd-Kali						
	40				1·1896	
	45				1·2352	
	50				1·2894	
	55				1·3704	
	60				1·4566	
	65				1·5452	
	70				1·6362	
Lösungen von chromsauren Salzen.						
Chromsaures Kali						
$K^{2}CrO^{4}$ 194·7		10·566	11·84	102·75	1·0885	19·5° Kremers
		19·094	23·60	105·94	1·1667	(*Pogg.* 96, 63).
		26·959	36·91	109·88	1·2460	
		33·854	51·18	114·37	1·3219	
		42·409	73·64	121·84	1·4251	
		10	11·111	102·53	1·0837	19·5° H. Schiff
		20	25·000	106·25	1·1765	(*Ann. Pharm.*
		30	42·157	111·54	1·2808	110, 74).
		40	66·666	119·12	1·3991	
Doppelt chromsaures Kali						
$K^{2}Cr^{2}O^{7}$ 295·0		5·731	6·08	101·95	1·0405	19·5° Kremers
		11·583	13·10	104·27	1·0847	(*Pogg.* 96, 63).
Lösungen von phosphorsauren Salzen.						
Neutrales phosphorsaures Natron						
$Na^{2}HPO^{4}$ 142	2	0·794	0·800	99·971	1·0083	19° H. Schiff
$Na^{2}HPO^{4}$ +	4	1·588	1·614	99·951	1·0166	(*Ann. Pharm.*
$12H^{2}O$ 358	6	2·382	2·440	99·941	1·0250	110, 70).
	8	3·176	3·280	99·961	1·0332	
	10	3·970	4·134	99·952	1·0418	
	12	4·764	5·002	99·971	1·0503	
Basisch phosphorsaures Natron						
$Na^{3}PO^{4}$ 164	5	2·161	2·209	100·03	1·0218	15° H. Schiff
$Na^{3}PO^{4}$ +	10	4·322	4·517	100·07	1·0445	(*Ann. Pharm.*
$12H^{2}O$ 380	15	6·483	6·933	100·11	1·0681	113, 197).
	20	8·644	9·462	100·19	1·0925	
Lösungen von arsensauren Salzen.						
Neutrales arsensaures Natron						
$Na^{2}HAsO^{4}$	10	4·626	4·850	100·49	1·0434	14° H. Schiff
186 $Na^{2}HAsO^{4}$	20	9·252	10·196	101·07	1·0904	(*Ann. Pharm.*).
+ $12H^{2}O$ 402	30	13·878	16·114	101·76	1·1410	
	40	18·504	22·706	102·67	1·1952	

A	B	C	D	E	F	G
Formel und Molekulargewicht des gelösten Bestandtheils.	Gewichtstheile des *krystallisirten Salzes* in 100 Gewichtstheilen *der Lösung*.	Gewichtstheile des *wasserfreien* Salzes in 100 Gewichtstheilen der *Lösung*.	Gewichtstheile des *wasserfreien* Salzes + 100 Gewichtstheile *Wasser*.	Relatives Volum, 100 Gewichtstheile Wasser = 100 Volum gesetzt.	Specifisches Gewicht der Lösung.	Temperatur und Beobachter.
Basisch arsensaures Natron						
Na^3AsO^4 208	5	2·453	2·515	99·825	1·0270	17° H. Schiff
Na^3AsO^4 +	10	4·906	5·159	99·706	1·0547	(*Ann. Pharm.*
$12H^2O$ 424	15	7·359	7·944	99·667	1·0830	113, 196).
	20	9·812	10·880	99·712	1·1120	
Lösungen von salpetersauren Salzen.						
Salpetersaures Kali						
KNO^3 101·11		5	5·263	101·99	1·03207	15° Gerlach (*Salzlösungen* S. 23).
		10	11·111	104·31	1·06524	
		15	17·647	106·97	1·09977	
		20	25·000	110·04	1·13599	
		21·074	26·7	110·74	1·14417	
KNO^3 101·11		4·871	5·12	101·99	1·0307	19·5° Kremers
		9·618	10·64	104·21	1·0617	(*Pogg.* 96, 63).
		14·044	16·34	106·55	1·0919	
		17·965	21·90	108·87	1·1197	
		21·488	27·37	111·20	1·1455	
Salpetersaures Natron						
$NaNO^3$ 84·98		12·057	13·71	104·86	1·0843	19·5° Kremers
		22·736	29·41	110·94	1·1665	(*Pogg.* 96, 63).
		31·987	47·03	118·13	1·2447	
		39·860	66·28	126·23	1·3172	
		46·251	86·05	134·78	1·3804	
$NaNO^3$ 84·98		10	11·111	104·07	1·0676	20·2° H. Schiff
		20	25·000	109·48	1·1418	(*Ann. Pharm.*
		30	42·857	116·73	1·2239	110, 75).
		40	66·666	126·69	1·3155	
		50	100·000	141·04	1·4189	
Salpetersaure Magnesia						
$Mg(NO^2)^2$ 74	10	5·780	6·135	102·00	1·0405	21° H. Schiff
$Mg(NO^3)^2$ +	20	11·560	13·071	104·28	1·0843	(*Ann. Pharm.*
$6H^2O$ 128	30	17·348	20·990	106·96	1·1312	110, 70).
	40	23·120	30·073	109·87	1·1811	
	50	28·900	40·647	113·98	1·2340	
Salpetersaurer Kalk						
$Ca(NO^3)^2$ 164		5			1·0451	17·5° B. Franz
		10			1·0862	(*J. pr. Chem.* 1872,
		15			1·1287	[2] 5, 290).
		20			1·1736	
		25			1·2220	
		30			1·2724	

A	B	C	D	E	F	G
Formel und Moleku-largewicht des ge-lösten Bestandtheils.	Gewichtstheile des *krystallisirten* Salzes in 100 Gewichtsthei-len der *Lösung*.	Gewichtstheile des *wasserfreien* Salzes in 100 Gewichtsthei-len der *Lösung*.	Gewichtstheile des *wasserfreien* Salzes + 100 Gewichtstheile *Wasser*.	Relatives Volum, 100 Gewichtstheile Wasser = 100 Volum gesetzt	Specifisches Gewicht der Lösung.	Temperatur und Beobachter.
Salpetersaurer Kalk						
		35			1·3276	
		40			1·3846	
		45			1·4468	
		50			1·5184	
		55			1·5874	
		60			1·6660	
Salpetersaurer Strontian						
$Sr(NO^3)^2$ 211·56		5·195	5·48	101·16	1·0427	19·5° Kremers (*Pogg.* 96, 64).
		10·873	12·20	102·66	1·0929	
		12·694	14·54	103·23	1·1095	
		22·003	28·21	106·62	1·2025	
		29·967	42·79	110·48	1·2924	
		32·396	47·92	111·91	1·3218	
		36·265	56·90	114·52	1·3701	
		37·308	59·51	115·11	1·3857	
		83·830	63·48	116·26	1·4062	
Salpetersaurer Baryt						
$Ba(NO^3)^2$ 261		1·768	1·80	100·34	1·0145	19·5° Kremers (*Pogg.* 96, 64).
		3·503	3·63	100·69	1·0292	
		5·186	5·47	101·06	1·0436	
		6·959	7·48	101·46	1·0593	
		8·265	9·01	101·81	1·0707	
Salpetersaures Bleioxyd						
$Pb(NO^3)^2$ 331		9·991	11·10	101·62	1·0933	19·5° Kremers (*Pogg.* 96, 64).
		18·460	22·64	103·45	1·1854	
		25·772	34·72	105·47	1·2772	
		32·332	47·78	107·77	1·3712	
		37·115	59·02	109·74	1·4490	
		5	5·263	101·06	1·0416	17·5° H. Schiff (*Ann. Pharm.* 110, 75).
		10	11·111	102·23	1·0869	
		15	17·647	103·57	1·1359	
		20	25·000	105·02	1·1902	
		25	33·333	106·71	1·2495	
		30	42·857	108·72	1·3140	
		35	53·846	110·85	1·3848	
Salpetersaures Cadmium						
$Cd(NO^3)^2$ 236		5			1·0528	17·5° B. Franz (*J. pr. Chem.* 1872, [2] 5, 293).
		10			1·0978	
		15			1·1516	
		20			1·2134	
		25			1·2842	
		30			1·3566	

A	B	C	D	E	F	G
Formel und Molekulargewicht des gelösten Bestandtheils.	Gewichtstheile des *krystallisirten* Salzes in 100 Gewichtstheilen der *Lösung*.	Gewichtstheile des *wasserfreien* Salzes in 100 Gewichtstheilen der *Lösung*.	Gewichtstheile des *wasserfreien* Salzes + 100 Gewichtstheile *Wasser*.	Relatives Volum, 100 Gewichtstheile Wasser = 100 Volum gesetzt.	Specifisches Gewicht der Lösung.	Temperatur und Beobachter.
Salpetersaures Cadmium						
$Cd(NO^3)^2$ 236		35			1·4372	
		40			1·5372	
		45			1·6474	
		50			1·7608	
Salpetersaures **Zink**						
$Zn(NO^3)^2$		5			1·0496	**17·5° B. Franz**
189·21		10			1·0968	(*J. pr. Chem.* 1872,
		15			1·1476	[2] 5, 292).
		20			1·2024	
		25			1·2640	
		30			1·3268	
		35			1·3906	
		40			1·4572	
		45			1·5258	
		50			1·5984	
Salpetersaures **Kupferoxyd**						
$Cu(NO^3)^2$		5			1·0452	**17·5° B. Franz**
187·5		10			1·0942	(*J. pr. Chem.* 1872,
		15			1·1442	[2] 5, 296).
		20			1·2036	
		25			1·2644	
		30			1·3298	
		35			1·3974	
		40			1·4724	
		45			1·5576	
Salpetersaures **Kobaltoxydul**						
$Co^2(NO^3)^4$		5			1·0462	**17·5° B. Franz**
365·6		10			1·0906	(*J. pr. Chem.* 1872,
		15			1·1378	[2] 5, 294).
		20			1·1936	
		25			1·2538	
		30			1·3190	
		35			1·3896	
		40			1·4662	
		Gesättigte Lösung			1·5382	
Salpetersaures **Nickeloxydul**						
$Ni^2(NO^3)^4$		5			1·0463	**17·5° B. Franz**
365·6		10			1·0903	(*J. pr. Chem.* 1872,
		15			1·1375	[2] 5, 291).
		20			1·1935	
		25			1·2534	
		30			1·3193	
		35			1·3896	
		40			1·4667	

A	B	C	D	E	F	G
Formel und Molekulargewicht des gelösten Bestandtheils.	Gewichtstheile des *krystallisirten* Salzes in 100 Gewichtstheilen der *Lösung*.	Gewichtstheile des *wasserfreien* Salzes in 100 Gewichtstheilen der *Lösung*.	Gewichtstheile des *wasserfreien* Salzes + 100 Gewichtstheile *Wasser*.	Relatives Volum, 100 Gewichtstheile Wasser = 100 Volum gesetzt.	Specifisches Gewicht der Lösung.	Temperatur und Beobachter.
Salpetersaures Eisenoxyd						
$Fe^2(NO^3)^6$ 484		5			1·0398	17·5° B. Franz (*J. pr. Chem.* 1872, [2] 5, 291).
		10			1·0770	
		15			1·1182	
		20			1·1612	
		25			1·2010	
		30			1·2622	
		35			1·3164	
		40			1·3746	
		45			1·4338	
		50			1·4972	
		55			1·5722	
		60			1·6572	
		65			1·7532	
Lösungen von chlorsauren Salzen.						
Chlorsaures Kali $KClO^3$ 122·64		4·871	5·12	101·96	1·0311	19·5° Kremers (*Pogg.* 96, 63).
		5·882	6·25	102·39	1·0377	
Chlorsaures Natron $NaClO^3$ 106·5		9·008	9·90	103·43	1·0625	19·5° Kremers (*Pogg.* 96, 63).
		17·232	20·82	107·41	1·1248	
		24·346	32·18	111·69	1·1834	
		31·521	46·03	117·05	1·2476	
		36·266	56·90	121·32	1·2933	
Lösungen von bromsauren Salzen.						
Bromsaures Kali $KBrO^3$ 167		6·068	6·46	101·75	1·0463	19·5° Kremers (*Pogg.* 96, 64).
Bromsaures Natron $NaBrO^3$ 151		6·925	7·44	101·74	1·0560	19·5° Kremers (*Pogg.* 96, 64).
		13·051	15·01	103·62	1·1099	
		18·798	23·15	105·71	1·1650	
		23·658	30·99	107·73	1·2158	
		27·974	38·84	109·82	1·2642	
Lösungen von jodsauren Salzen.						
Jodsaures Kali KJO^3 214		8·324	9·08	101·55	1·0741	19·5° Kremers (*Pogg.* 96, 64).
Jodsaures Natron $NaJO^3$ 198		7·519	8·13	101·08	1·0698	19·5° Kremers (*Pogg.* 99, 444).

A	B	C	D	E	F	G
Formel und Moleku-largewicht des ge-lösten Bestandtheils.	Gewichtstheile des *krystallisirten* Salzes in 100 Gewichtsthei-len der *Lösung*.	Gewichtstheile des *wasserfreien* Salzes in 100 Gewichtsthei-len der *Lösung*.	Gewichtstheile des *wasserfreien* Salzes + 100 Gewichtstheile *Wasser*.	Relatives Volum, 100 Gewichtstheile Wasser = 100 Volum gesetzt.	Specifisches Gewicht der Lösung.	Temperatur und Beobachter.

Lösungen von Cyan-Eisenverbindungen.

A	B	C	D	E	F	G
Ferrocyankalium.	Gelbes Blutlaugensalz					
K^4FeCy^6 358·6	5	4·360	4·559	101·56	1·0295	15°.
K^4FeCy^6 +	10	8·720	9·553	103·30	1·0605	H. Schiff (*Ann.*
$3H^2O$ 422·6	15	13·080	15·048	105·24	1·0982	*Pharm.* 113, 199).
	20	17·440	21·124	107·42	1·1275	
Ferridcyankalium.	Rothes Blutlaugensalz					
K^3FeCy^6 329·4		5	5·263	102·58	1·0261	13°.
		10	11·111	105·44	1·0538	H. Schiff (*Ann.*
		15	17·647	108·63	1·0831	*Pharm.* 113, 199).
		20	25·000	112·22	1·1139	
		25	33·333	116·32	1·1462	
		30	42·857	121·06	1·1802	

Lösungen von essigsauren Salzen.

A	B	C	D	E	F	G
Essigsaures Natron						
$NaC^2H^3O^2$ 82		5			1·0292	17·5° B. Franz
		10			1·0538	(*J. pr. Chem.* 1872,
		15			1·0802	[2] 5, 297).
		20			1·1074	
		25			1·1374	
		30			1·1706	
		Gesättigte Lösung			1·1426	
Essigsaurer Kalk						
$Ca(C^2G^3H^2)^2$		5			1·0330	17·5° B. Franz
158		10			1·0492	(*J. pr. Chem.* 1872,
		15			1·0666	[2] 5, 298).
		20			1·0874	
		25			1·1130	
		30			1·1842	
Essigsaurer Baryt						
$Ba(C^2H^3O^2)^2$		5			1·0436	17·5° B. Franz
255		10			1·0758	(*J. pr. Chem.* 1872,
		15			1·1120	[2] 5, 298).
		20			1·1522	
		25			1·1952	
		30			1·2402	
		35			1·2954	
		40			1·3558	

A	B	C	D	E	F	G
Formel und Molekulargewicht des gelösten Bestandtheils.	Gewichtstheile an *gewässerter* Substanz in 100 Gewichtstheilen der *Lösung*.	Gewichtstheile an *wasserfreier* Substanz in 100 Gewichtstheilen der *Lösung*.	Gewichtstheile des *wasserfreien* Salzes + 100 Gewichtstheile *Wasser*.	Relatives Volum, 100 Gewichtstheile Wasser = 100 Volum gesetzt.	Specifisches Gewicht der Lösung.	Temperatur und Beobachter.
Essigsaures Bleioxyd						
$Pb(C^2H^3O^2)^2$	5	4·288	4·480	101·25	1·0319	15°. GERLACH
325	10	8·576	9·279	102·57	1·0654	(*Monatsschr. des*
$Pb(C^2H^3O^2)^2$	15	12·864	14·596	104·09	1·1010	*Gewerbe-Vereins*
$+ 3H^2O$	20	17·151	20·704	106·04	1·1384	*zu Cöln*).
379	25	21·439	27·289	108·02	1·1784	
	30	25·727	34·639	110·26	1·2211	
	35	30·015	42·888	112·78	1·2669	
	40	34·303	52·214	115·63	1·3163	
	45	38·591	62·843	118·90	1·3695	
	50	42·879	75·067	122·68	1·4271	
Lösungen von weinsauren Salzen.						
Weinsaures Kali						
$K^2C^4H^4O^6$	18·067	17·376	21·03	108·08	1·1198	19·5°
226·3	32·643	31·394	45·76	118·51	1·2299	KREMERS (*Pogg.*
$K^2C^4H^4O^6 +$	45·150	43·423	76·75	132·35	1·3355	98, 73).
$^1/_2 H^2O$	54·142	52·071	108·64	146·49	1·4194	
235.3	62·734	60·333	152·10	167·50	1·5051	
Weinsaures Natron						
$Na^2C^4H^4O^6$	9·710	8 189	8·92	102·88	1·0587	19·5°
194	18·358	15·483	18·32	106·25	1·1136	KREMERS (*Pogg.*
$Na^2C^4H^4O^6 +$	26·360	22·234	28·59	110·20	1·1669	98, 73).
$2H^2O$	33·917	28·607	40·07	114·82	1·2199	
230	39·925	33·674	50·77	119·32	1·2636	
Weinsaures Kali-Natron. Doppelsalz						
Tartarus natronatus						
$KNaC^4H^4O^6$			200	200		
210·14			Wasser	Wasser		
$KNaC^4H^4O^6$	13·022	9·698	21·48	207·49	1·0674	19·5°
$+ 4H^2O$	23·102	17·205	41·56	215·15	1·1228	KREMERS (*Pogg.*
282·14	33·566	24·998	66·66	225·22	1·1840	98, 73).
	42·794	31·871	93·56	236·55	1·2410	
	51·034	38·008	122·62	249·16	1·2948	
Lösungen von oxalsauren Salzen.						
Neutrales oxals. Kali						
$C^2K^2O^4 + H^2O$	5				1·0337	17·5°
184·3	10				1·0656	B. FRANZ (*J. pr.*
	15				1·0977	*Chem.* 1872, [2]
	20				1·1306	5, 301, 303, 307).
	25				1·1638	
		Gesättigte Lösung			1·1641	

A	B	C	D	E	F	G
Formel und Molekulargewicht des gelösten Bestandtheils.	Gewichtstheile an *gewässerter* Substanz in 100 Gewichtstheilen der *Lösung*.	Gewichtstheile an *wasserfreier* Substanz in 100 Gewichtstheilen der *Lösung*.	Gewichtstheile der *wasserfreien* Substanz + 100 Gewichtstheile *Wasser*.	Relatives Volum, 100 Gewichtstheile Wasser = 100 Volum gesetzt.	Specifisches Gewicht der Lösung.	Temperatur und Beobachter.
Zweifach oxals. Kali						
$C^2KHO^4+H^2O$	2				1·0110	
146·1	5				1·0271	
Vierfach oxals. Kali						
C^2KHO^4 +	1				1·0047	
$C^2H^2O^4$ +	2				1·0093	
$2H^2O$ 254·1	2·8				1·0131	
Säuren.						
Salzsäure.						
ClH		10·194	11·351	106·08	1·0497	15·55° Ure.
36·5		15·087	17·768	109·67	1·0738	
		19·980	24·969	113·82	1·0980	
		25·282	33·837	119·00	1·1247	
		30·174	43·213	124·60	1·1494	
		35·068	54·008	131·17	1·1741	
		37·923	61·090	135·66	1·1875	
		39·554	65·437	138·49	1·1946	
		40·477	68·002	140·00	1·2000	
		8·171	8·9	104·66	1·0401	19·5°
		14·237	16·6	108·94	1·0704	Kremers (*Pogg.*
		20·319	25·5	113·96	1·1010	108, 141).
		26·362	35·8	119·90	1·1330	
		31·787	46·6	126·30	1·1608	
Schwefelsäure.						
SO^3	10	8·16	8·889	101·96	1·068	Bineau,
80	20	16·32	19·512	104·47	1·144	berechnet von
$SO^3 + H^2O$	30	24·49	32·433	108·28	1·223	Otto für 15°.
98	40	32·65	48·485	113·70	1·306	
	50	40·81	68·966	120·86	1·398	
	60	48·98	96·001	130·58	1·501	
	70	57·14	133·34	144·48	1·615	
	75	61·22	157·86	153·94	1·675	
	80	65·30	188·24	166·23	1·734	
	85	69·38	226·58	182·86	1·786	
	90	73·47	276·93	206·87	1·822	
	95	77·55	345·44	242·40	1·8376	
	100	81·63	444·44	295·48	1·8426	
Schweflige Säure.						
SO^2		5	5·263	103·91	1·0130	4°.
64		10	11·111	108·10	1·0278	H. Schiff (*Ann.*
		15	17·647	112·64	1·0445	*Pharm.* 107, 312).
		20	25·000	117·60	1·0629	

A	B	C	D	E	F	G
Formel und Molekulargewicht des gelösten Bestandtheils.	Gewichtstheile des Säurehydrats oder der *krystallisirten* Säure in 100 Gewichtstheilen der *Lösung*.	Gewichtstheile der *wasserfreien* Säure in 100 Gewichtstheilen der *Lösung*.	Gewichtstheile des *wasserfreien* Salzes + 100 Gewichtstheile *Wasser*.	Relatives Volum, 100 Gewichtstheile Wasser = 100 Volum gesetzt.	Specifisches Gewicht der Lösung.	Temperatur und Beobachter.
			Phosphorsäure.			
P^2O^5	10	7·260	7·828	102·04	1·0567	15°.
142	20	14·520	16·987	104·49	1·1196	H. Schiff (*Ann.*
PH^3O^4	30	21·780	27·844	107·53	1·1889	*Pharm.* 113, 192).
98	40	29·040	40·925	111·39	1·2651	
	50	36·300	56·986	116·41	1·3486	
	60	43·560	77·179	128·89	1·4395	
			Arsensäure.			
As^2O^5	10	8·10	8·814	101·80	1·0690	15°.
230	20	16·20	19·332	104·15	1·1457	H. Schiff (*Ann.*
AsH^3O^4	30	24·30	32·100	107·03	1·2342	*Pharm.* 113, 193).
142	40	32·40	47·928	110·54	1·3382	
	50	40·50	68·068	114·98	1·4617	
	60	48·50	94·553	120·94	1·6086	
	70	56·70	130·95	129·55	1·7827	
			Salpetersäure.			
					15°. J. Kolb, (*Compt. rend.* 1866, 58, 314; *Chem. Centr.* 1866, 1022).	15·55°. Ure.
N^2O^5	11·41	9·77	10·829	103·87	1·067	1·066
208	15·00	12·85	14·746	105·37	1·089	1·189
NHO^3	20·00	17·14	20·688	107·76	1·120	1·120
63	30·00	25·71	34·612	113·59	1·185	1·185
	40·00	34·28	52·168	121·64	1·251	1·252
	49·97	42·83	74·930	132·82	1·317	1·315
	60·00	51·43	105·91	149·86	1·374	1·370
	69·96	60·00	150·00	175·68	1·423	1·420
	80·00	68·57	218·24	217·97	1·460	1·460
	90·00	77·15	337·79	292·83	1·495	1·491
	95·27	81·66	445·50	360·30	1·514	—
	100·00	85·73	600·00	457·51	1·530	—
			Essigsäure.			
$C^4H^6O^3$	10	8·50	9·290	107·67	1·015	Mohr.
102	20	17·00	20·482	117·31	1·027	
Essigsäure-	30	25·50	34·228	129·06	1·040	
hydrat,	40	34·00	51·515	144·17	1·051	
$C^2H^4O^2$	50	42·50	73·913	164·07	1·060	
60	60	51·00	104·08	191·27	1·067	
	70	59·50	146·91	230·76	1·0700	
	75	63·75	175.87	257·34	1·0720	
	80	68·00	212·50	291·10	1·0735	
	82	69·70	230·04	307·58	1·0730	
	90	76·50	325·53	393·58	1·0730	

A	B	C	D	E	F	G
Formel und Molekulargewicht des gelösten Bestandtheils.	Gewichtstheile des Säurehydrats oder der *krystallisirten* Säure in 100 Gewichtstheilen der *Lösung*.	Gewichtstheile *wasserfreier* Säure in 100 Gewichtstheilen der *Lösung*.	Gewichtstheile des *wasserfreien* Salzes + 100 Gewichtstheile *Wasser*.	Relatives Volum, 100 Gewichtstheile Wasser = 100 Volum gesetzt.	Specifisches Gewicht der Lösung.	Temperatur und Beobachter.
			Essigsäure.			
	92	78·20	358·71	428·06	1·0716	
	94	79·90	397·52	464·71	1·0706	
	96	81·60	443·48	508·40	1·0690	
	98	83·30	498·80	561·20	1·0670	
	100	85·00	566·67	626·87	1·0635	
			Oxalsäure.			
$C^2H^2O^4$ +	5				1·0160	17·5°. B. Fran[illegible]
2 H^2O	10				1·0271	(*J. pr. Chem.* 1872,
126		Gesättigte Lösung			1.0320	[2] 5, 332).
			Weinsäure.			
					15°. Gerlach, *Salzlösungen* S. 42.	15°. H. Schiff (*Ann. Pharm.* 113, 188).
$C^4H^4O^5$	10	8·800	9·650	104·74	1·04692	1·0529
132	20	17·600	21·361	110·64	1·09693	1·1087
$C^4H^6O^6$	30	26·400	35·874	118·10	1·15047	1·1676
150	40	35·200	54·328	127·78	1·20785	1·2297
	50	44·000	78·584	140·66	1·26962	1·2954

verbindungen die Zinkcurve am höchsten liegt, darauf die Magnesiumcurve folgt und die unterste Curve die Cadmiumcurve ist. Auch bei den Chlor-, Brom- und Jodverbindungen von Kalk, Strontian und Baryt findet man nicht die gleiche Uebereinanderlagerung. Ebenso wenig kann man sie bei den phosphorsauren und arsensauren Salzen auffinden.

Wenngleich für die praktische Benutzung gerade die spec. Gewichte der Lösungen, bezüglich auf den Gewichtsprocentgehalt der gelösten Körper von Interesse und Bedeutung sind, so beweisen die soeben erwähnten Umstände, daß die absoluten Gewichtswerthe es nicht sein können, nach welchen eine Gesetzmäßigkeit in der Uebereinanderlagerung der Curven zu erkennen ist; man muß vielmehr die Körper nach dem Verhältniß in Betracht ziehen, in welchem sie sich chemisch äußern, und dieses sind die Aequivalentgewichte, welche für Glieder gleicher Salzgruppen in dem gleichen Verhältniß stehen, wie die Molekulargewichte.

Zeichnet man die Anzahl der Aequivalente, welche in 100 Gewichtstheilen Wassers, also in einer constanten Wassermenge gelöst sind, und die spec. Gewichte in derselben Weise graphisch auf, daß die Abscissen der Anzahl der gelösten Aequivalente, die Ordinaten dagegen den spec. Gewichten entsprechen, so findet bei Gliedern gleicher Salzgruppen nie

mals ein Schneiden der Curven statt und die Uebereinanderlagerung der Curven ist eine solche, daß stets diejenige Lösung das größte spec. Gewicht, bei gleicher Anzahl gelöster Aequivalente, zeigt, deren gelöster Bestandtheil das größte Aequivalentgewicht, beziehungsweise Molekulargewicht hat.

Die Volumänderung beim Lösen von Salzen. Beim Lösen eines Salzes in Wasser tritt fast stets eine Volumänderung ein, also eine Verdichtung, d. h. das Volum der Lösung ist ein kleineres als die Summe der Volume von Salz und Wasser vor der Lösung. Ausnahme hiervon bildet bei wasserfreien Salzen einzig und allein der Salmiak, welcher beim Lösen eine Volumvergrößerung zeigt; bei Krystallwasser haltenden Salzen wahrscheinlich auch $MgCl^2 + 6H^2O$. Beim Eintritte dieser Verdichtung ist es ganz gleichgültig, ob beim Vorgang der Lösung Wärme frei wird, wie z. B. beim Lösen entwässerter Salze, oder ob Erkältung beobachtet wird, wie z. B. beim Lösen Krystallwasser enthaltender Salze oder auch wasserfrei krystallisirender Verbindungen (z. B. NaCl). Bei ein und demselben Salze aber (z. B. Glaubersalz) ist jederzeit diese Volumverminderung beim Lösungsvorgange größer beim entwässerten Salze, als bei dem Krystallwasser enthaltenden Salze, was zu dem Schlusse führt, daß während der Aufnahme von Krystallwasser eine bedeutende Volumverringerung statt hat. Für diese Regelmäßigkeiten finden sich zahlreiche Beispiele nach Untersuchungen von Favre und Valson in dem unten folgenden Kapitel „Wärmewirkungen beim Lösen“.

Als das mittlere hypothetische Gesammtvolum (h) bezeichnet man das Volum der Salzlösungen wie es sich ergeben würde, wenn bei der Lösung keine Volumänderung einträte, als die Summe der Volume des Lösungsmittels und des zu lösenden Körpers. Dasselbe berechnet sich nach der Formel $\frac{C}{s} + 100$, wenn C die Gewichtstheile des in 100 Gewichtstheilen Wasser zu lösenden Salzes vom spec. Gewicht s bedeutet. Das modificirte Gesammtvolum (m) bezeichnet das nach der Lösung wirklich gefundene Volum. Die Größe der bei der Lösung eingetretenen Verdichtung oder Contraction ergibt sich dann als $\frac{h-m}{h}$.

Die Contraction wächst stetig in allen Fällen, wenn in einer constant bleibenden Wassermenge eine stetig wachsende Anzahl gleicher Salzmoleküle gelöst wird. Die Zunahme der Contraction steht indeß keineswegs in einfachem Verhältniß mit der Zunahme der gelösten Salzmoleküle. Ist letztere eine stetig gleiche, so ist erstere eine stetig abnehmende.

Vergleicht man die eintretende Verdichtung beim Lösen von Salzen ein und derselben Gruppe bei gleichem Concentrationsgrad, so ergibt sich nach Kremers (*Pogg.* 96, 45), daß bei den einzelnen Gliedern ein und derselben Salzgruppe die Größe der Contraction für ein und dieselbe Menge gelöster Salzatome meistens zunimmt mit dem wachsenden Gewichte. Die Contraction nimmt also stets zu mit dem Gewichte gelöster Materie, aber keineswegs ist die Lösung gleicher Gewichte verschiedener Salze von einer gleichen Contraction begleitet.

Die Volumänderung beim Verdünnen wässriger Salzlösungen mit Wasser. Ebenso wie beim Lösen der Salze in Wasser fast stets eine

Volumverringerung stattfindet, ist die Allgemeingültigkeit dieses Gesetzes auch beim Verdünnen wässriger Lösungen mit Wasser nachgewiesen. Es findet stets eine Verdichtung beim Vermischen der conc. Salzlösungen mit Wasser statt. Wäre dieses nicht der Fall, so würde der Procentgehalt einer Lösung genau proportional den Aräometergraden sein, oder sich umgekehrt verhalten müssen wie die Volumetergrade. Beim Verdünnen wässriger Lösungen ergibt sich also jederzeit ein größeres spec. Gewicht des Mischproducts als das aus der Raumerfüllung der zu mischenden Flüssigkeiten berechnete mittlere spec. Gewicht. Die Größe der Verdichtung wird ausgedrückt durch das wirklich entstandene Volum (m) und das mittlere hypothetische Volum (h) nach der Formel $\frac{h-m}{h}$.

Die Volumänderung beim Vermischen verschiedener Lösungen. Mischt man Säuren und Aetzlaugen von K^2O u. Na^2O bei gleichen äquivalenten Concentrationsgraden bis zur Sättigung, so könnte man vielleicht wegen der großen Verwandtschaft zwischen Säure und Base eine besonders große Verdichtung erwarten; es läßt sich jedoch aus dem Volum, welches die entstehenden Salzlösungen einnehmen, nachweisen, daß im Gegentheil Ausdehnung stattfindet. Der Grund hiervon liegt in der großen vorhergegangenen Volumverminderung beim Lösen sowohl der Säuren in Wasser, als auch der Alkalien in Wasser; die entstehenden neutralen Salze bewirken beim Lösen nur eine weit geringere Contraction. Beim Vermischen von Säuren mit Aetzammoniak findet aber eine Verdichtung statt.

Bezüglich der *Contractionen beim Mischen verschiedener wässriger Salzlösungen* gelangte KREMERS (*Pogg.* 98, 58) zu folgenden Ergebnissen: Soweit die bisherigen Versuche reichen, findet eine Contraction überall da statt, wo gelöste Salzatome sich zersetzen und die neu entstandenen Salzatome von dem lösenden Wasser gegen die früheren ausgetauscht werden; sie wird größer mit der wachsenden Anzahl sich zersetzender Salzatome; sie wird ebenfalls größer, wenn die Anzahl sich zersetzender Salzatome dieselbe bleibt, diese aber durch ähnliche, schwerere substituirt werden. Wenn hingegen die Lösungen zweier Salze, die sich durch doppelte Wahlverwandtschaft nicht zersetzen, mit einander vermischt werden, so findet ein Minimum der Contraction statt, wenn die Concentrationsgrade genau gleich sind, d. h. wenn die Anzahl gelöster Salzatome in beiden Lösungen dieselbe ist; sobald indeß der Concentrationsgrad beider Lösungen ein verschiedener wird, wird auch die Contraction größer und zwar in dem Maße als der Concentrationsunterschied größer wird; bleibt ferner irgend ein Concentrationsunterschied derselbe, indem der Concentrationsgrad beider Lösungen gleichmäßig zunimmt, so nimmt die Contraction stetig ab. Bei Salzen, welche sich bei der Krystallisation zu Doppelsalzen vereinigen, haben die beiden ursprünglichen Volume der Lösungen vor dem Mischen zusammengenommen fast genau dasselbe Volum, wie die Lösung des Doppelsalzes. Es ist daher wohl Grund zu der Annahme vorhanden, daß die Verbindung der beiden einzelnen Salze zu dem Doppelsalze nicht in der Lösung, sondern erst im Augenblicke der Krystallisation vor sich geht, wogegen andererseits die Zersetzung durch

doppelte Wahlverwandtschaft schon in der Lösung stattfindet. Siehe die entsprechenden Ergebnisse von FAVRE und VALSON in dem unten folgenden Kapitel „Wärmewirkungen beim Lösen".

Die *Abhängigkeit der Dichte von Salzlösungen vom Verdünnungsgrad* hat A. C. OUDEMANS jr. (*Anal. Zeitschr.* 7, 410; *J. B.* 1868, 29) untersucht für Magnesiumsulfat $MgSO^4 + 7H^2O$, Magnesiumnitrat $MgN^2O^6 + 6H^2O$, Magnesiumchlorid $MgCl^2 + 6H^2O$, Mangannitrat $MnN^2O^6 + 6H^2O$, Bleiacetat $Pb(C^2H^3O^2)^2 + 3H^2O$, Zinknitrat $ZnN^2O^6 + 6H^2O$. Die Zahlen der folgenden Tabelle beziehen sich auf die Dichte des Wassers bei 4° als Einheit:

Procente an kryst. Salz.	Dichte der Magnesiumsulfatlösungen bei 11·2°.	Dichte der Magnesiumnitratlösungen bei 14°.	Dichte der Magnesiumchloridlösungen bei 14°.	Dichte der Mangannitratlösungen bei 8°.	Dichte der Bleiacetatlösungen bei 14°.	Dichte der Zinknitratlösungen bei 14°.
0	0·9996	0·9993	0·9993	0·9999	0·9993	0·9993
1	1·0046	1·0034	1·0033	1·0049	1·0057	1·0045
5	1·0246	1·0202	1·0194	1·0253	1·0317	1·0258
10	1·0497	1·0418	1·0395	1·0517	1·0659	1·0536
15	1·0754	1·0639	1·0599	1·0792	1·1018	1·0826
20	1·1018	1·0869	1·0807	1·1078	1·1399	1·1131
25	1·1289	1·1103	1·1018	1·1377	1·1808	1·1450
30	1·1566	1·1347	1·1232	1·1688	1·2248	1·1782
33	—	—	—	—	1·2525	—
35	1·1850	1·1649	1·1451	1·2012	—	1·2131
40	1·2140	1·1909	1·1673	1·2352	—	1·2496
45	—	1·2176	1·1901	1·2705	—	1·2880
48	—	—	1·2042	—	—	—
49	—	1·2397	—	—	—	—
50	—	—	—	1·3074	—	1·3292
55	—	—	—	1·3459		
60	—	—	—	1·3861		
65	—	—	—	1·4281		
70	—	—	—	1·4721		
71	—	—	—	1·4811		

Bildet man die gleichen Unterschieden an Salzgehalt entsprechenden Dichtigkeitsunterschiede, so ersieht man, daß diese bei steigender Concentration zwar um sehr geringe Beträge, aber doch unverkennbar fortwährend rascher wachsen. Es steht dieses Ergebniß im Einklang mit den bereits eingehender dargelegten Schlußfolgerungen.

Die *Dichte und Ausdehnung einiger Lösungen* zwischen 0° und 30 bis 35° hat C. MARIGNAC (*N. Arch. ph. nat.* 39, 273; *J. B.* 1870, 108) bestimmt unter Anwendung von Dilatometern. Nachfolgende Zusammenstellung enthält die Beobachtungswerthe nebst den dieselben ausdrückenden Formeln und den Werthen bei 20°, wobei die Dichte des Wassers = 0·99826; n bedeutet die Anzahl der Wassermoleküle.

(Siehe Tabelle auf folgender Seite).

Er ergibt sich die von allen Beobachtern festgestellte allgemeine Thatsache, daß die Verdünnung von Lösungen stets von einer Contraction begleitet ist. Aus den vorstehenden Beobachtungen folgt ferner die Thatsache, daß beim Zumischen von Wasser zu einer Lösung der Ausdehnungscoëfficient der entstehenden Mischung den mittleren Ausdeh-

Dichte D und Ausdehnungscoëfficient δ der Lösungen von *Schwefelsäure*: $H^2O, SO^3 + n Aq.$:

n	D	D bei 20°	δ	δ bei 20°
0	1·85289 − 0·0010654t + 0·000001321t^2	1·83211	0·0005758 − 0·000000864t	0·0005585
5	1·42987 − 0·0008201t + 0·000000739t^2	1·41617	0·0005726 − 0·000000390t	0·0005660
10	1·27575 − 0·0007479t + 0·000000491t^2	1·26099	0·0005858 − 0·000000067t	0·0005845
15	1·20381 − 9·0006771t + 0·000000162t^2	1·19033	0·0005618 + 0·000000397t	0·0005607
25	1·13370 − 0·0005254t − 0·000000691t^2	1·12292	0·0004625 + 0·000001752t	0·0004975
50	1·07163 − 0·0003034t − 0·000002636t^2	1·06451	0·0002835 + 0·000005160t	0·0003897
100	1·03721 − 0·0001511t − 0·000003191t^2	1·03251	0·0001450 + 0·000008286t	0·0003107
200	1·01919 − 0·0000640t − 0·000004983t^2	1·01592	0·0000290 + 0·000009866t	0·0002602
400	1·01001 − 0·0000380t − 0·000004912t^2	1·00728	·0·0000333 + 0·000010030t	0·0002339

Dichte und Ausdehnungscoëfficient der Lösungen von *Natriumsulfat*: $Na^2O, SO^3 + n Aq.$:

n	D	D bei 20°	δ	δ bei 20°
25	1·24383 − 0·0004478t − 0·000001361t^2	1·23443	0·0003599 + 0·00000251[illegible]t	0·0004102
50	1·13350 − 0·0003020t − 0·000002533t^2	1·12645	0·0002662 + 0·000004732t	0·0003608
100	1·07045 − 0·0001785t − 0·000003624t^2	1·06445	0·0001665 + 0·000006932t	0·0003051
200	1·03640 − 0·0000855t − 0·000004547t^2	1·03287	0·0000817 + 0·000008912t	0·0002599
400	1·01870 − 0·0000464t − 0·000004774t^2	1·01586	0·0000448 + 0·000009480t	0·0002344

Dichte und Ausdehnungscoëfficient der Lösungen von *Natriumdisulfat*: $\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O, SO^3 + n Aq.$:

n	D	D bei 20°	δ	δ bei 20°
25	1·18332 − 0·0006344t − 0·000000252t^2	1·17053	0·0005364 + 0·000000950t	0·0005554
50	1·10007 − 0·0003680t − 0·000002564t^2	1·09168	0·0003338 + 0·000005058t	0·0004349
100	1·05267 − 0·0001959t − 0·000003921t^2	1·04718	0·0001854 + 0·000007680t	0·0003390
200	1·02729 − 0·0000893t − 0·000004833t^2	1·02357	0·0000854 + 0·000009610t	0·0002776

Dichte und Ausdehnung der Lösungen von *Chlorwasserstoffsäure*: $HCl + n Aq.$:

n	D	D bei 20°	δ	δ bei 20°
6·25	1·13040 − 0·0005049t + 0·000000005t^2	1·12030	0·0004460 + 0·000000430t	0·0004546
12·5	1·07367 − 0·0003001t − 0·000001666t^2	1·06700	0·0002800 + 0·000003301t	0·0003460
25	1·03946 − 0·0001580t − 0·000003253t^2	1·03500	0·0001515 + 0·000006418t	0·0002799
50	1·02065 − 0·0000673t − 0·000004378t^2	1·01755	0·0000652 + 0·000008710t	0·0002394
100	1·01071 − 0·0000313t − 0·000004845t^2	1·00815	0·0000284 + 0·000009780t	0·0002240
200	1·00560 − 0·0000173t − 0·000004847t^2	1·00330	0·0000153 + 0·000009768t	0·0002107

Dichte und Ausdehnung der Lösungen von *Natriumchlorid*: $NaCl + n Aq.$:

n	D	D bei 20°	δ	δ bei 20°
12·5	1·16188 − 0·0004223t − 0·000001272t^2	1·15262	0·0003640 + 0·000002474t	0·0004135
25	1·08867 − 0·0002818t − 0·000002418t^2	1·08207	0·0002573 + 0·000004786t	0·0003530
50	1·04688 − 0·0001535t − 0·000003842t^2	1·04227	0·0001457 + 0·000007516t	0·0002960
100	1·02389 − 0·0000625t − 0·000004868t^2	1·02069	0·0000602 + 0·000009650t	0·0002532
200	1·01211 − 0·0000254t − 0·000005139t^2	1·00965	0·0000213 + 0·000010462t	0·0002305

Dichte und Ausdehnung der Lösungen von *Zucker*: $C^{12}H^{22}O^{11} + n Aq.$:

n	D	D bei 20°	δ	δ bei 20°
25	1·19953 − 0·0003040t − 0·000002558t^2	1·19242	0·0002536 + 0·000004494t	0·0003434
50	1·12016 − 0·0001791t − 0·000003797t^2	1·11506	0·0001594 + 0·000006956t	0·0002985
100	1·06698 − 0·0000898t − 0·000004629t^2	1·06333	0·0000833 + 0·000008784t	0·0002595
200	1·03534 − 0·0000310t − 0·000005179t^2	1·03265	0·0000295 + 0·000010082t	0·0002312
400	1·01822 − 0·0000139t − 0·000005013t^2	1·01594	0·0000132 + 0·000009634t	0·0002118

nungscoëfficienten der gemischten Bestandtheile übersteigt. Die Zuckerlösungen mit 100 und mehr Molekülen Wasser bilden eine Ausnahme, aber ebenfalls scheint ihre Verdünnung keine bemerkenswerthe Contraction zu veranlassen. Ferner erhellt, daß die erzeugte Contraction mit steigender Mischungstemperatur abnimmt.

Die *Ausdehnung von Salzlösungen durch die Wärme* hat auch G. Th. Gerlach (*Spec. Gew. der gebräuchlichsten Salzlösungen*, Freiberg 1859; *J. B.* 1859, 46) bestimmt. In folgenden Tabellen ist das Volum einer Lösung, die in 100 Th. die übergeschriebene Menge wasserfreies Salz oder krystallisirte Säure oder Rohrzucker enthält, bei 0° = 1 gesetzt und wird dann bei den angegebenen Temperaturen durch die beigesetzte Zahl ausgedrückt. Die letzte Angabe gilt für den beigesetzten Siedepunkt der Lösung.

	Natriumchlorid			Kaliumchlorid		Lithiumchlorid			
	5 Proc.	15 Proc.	25 Proc.	10 Proc.	20 Proc.	10 Proc.	20 Proc.	30 Proc.	40 Proc.
10°	1·0014	1·0030	1·0037	1·0019	1·0033	1·0011	1·0020	1·0023	1·0028
20	1·0037	1·0065	1·0079	1·0047	1·0072	1·0033	1·0045	1·0050	1·0058
30	1·0069	1·0103	1·0123	1·0081	1·0113	1·0061	1·0072	1·0079	1·0088
40	1·0106	1·0148	1·0170	1·0120	1·0155	1·0092	1·0105	1·0110	1·0120
50	1·0150	1·0196	1·0219	1·0166	1·0201	1·0132	1·0140	1·0142	1·0150
60	1·0201	1·0249	1·0271	1·0217	1·0251	1·0176	1·0178	1·0174	1·0181
70	1·0261	1·0304	1·0323	1·0272	1·0304	1·0223	1·0216	1·0207	1·0213
80	1·0323	1·0360	1·0377	1·0328	1·0360	1·0272	1·0254	1·0240	1·0245
90	1·0388	1·0418	1·0431	1·0387	1·0414	1·0325	1·0294	1·0274	1·0278
100	1·0452	1·0476	1·0486	1·0448	1·0470	1·0378	1·0335	1·0308	1·0310
	1·0459	1·0495	1·0529	1·0455	1·0488	1·0390	1·0372	1·0374	1·0425
	100·9°	103·3°	107·6°	101·1°	103·4°	102·3°	109·2°	119·9°	135·6°

	Ammoniumchlorid		Magnesiumchlorid			Calciumchlorid			
	10 Proc.	20 Proc.	10 Proc.	20 Proc.	30 Proc.	10 Proc.	20 Proc.	30 Proc.	40 Proc.
10°	1·0018	1·0027	1·0015	1·0024	1·0028	1·0017	1·0027	1·0033	1·0043
20	1·0043	1·0056	1·0038	1·0052	1·0058	1·0043	1·0060	1·0072	1·0089
30	1·0075	1·0088	1·0068	1·0082	1·0089	1·0075	1·0096	1·0114	1·0136
40	1·0111	1·0123	1·0102	1·0116	1·0121	1·0112	1·0139	1·0159	1·0183
50	1·0153	1·0163	1·0142	1·0154	1·0154	1·0155	1·0183	1·0205	1·0231
60	1·0202	1·0208	1·0188	1·0193	1·0188	1·0205	1·0231	1·0252	1·0280
70	1·0252	1·0255	1·0238	1·0233	1·0221	1·0259	1·0280	1·0300	1·0329
80	1·0306	1·0303	1·0291	1·0274	1·0256	1·0314	1·0330	1·0348	1·0377
90	1·0362	1·0353	1·0346	1·0315	1·0290	1·0373	1·0382	1·0397	1·0424
100	1·0421	1·0403	1·0403	1·0357	1·0325	1·0429	1·0432	1·0447	1·0472
	1·0430	1·0424	1·0411	1·0382	1·0389	1·0442	1·0456	1·0496	1·0557
	101·7°	104·4°	101·6°	106·2°	115·6°	101·4°	104·2°	109·7°	118°

	Baryumchlorid		Aluminiumchlorid		Kalium-sulfat.	Natrium-sulfat.	Kaliumcarbonat		
	10 Proc.	20 Proc.	19·15 Proc.	38·3 Proc.	9 Proc.	10 Proc.	10 Proc.	20 Proc.	30 Proc.
10°	1·0017	1·0031	1·0016	1·0026	1·0015	1·0021	1·0023	1·0032	1·0036
20	1·0042	1·0066	1·0041	1·0056	1·0039	1·0050	1·0053	1·0070	1·0073
30	1·0075	1·0106	1·0072	1·0088	1·0072	1·0085	1·0088	1·0111	1·0111
40	1·0112	1·0152	1·0108	1·0122	1·0110	1·0125	1·0128	1·0153	1·0151
50	1·0156	1·0203	1·0148	1·0157	1·0155	1·0173	1·0173	1·0198	1·0190
60	1·0208	1·0253	1·0190	1·0193	1·0208	1·0228	1·0226	1·0244	1·0230
70	1·0264	1·0307	1·0233	1·0228	1·0264	1·0286	1·0282	1·0291	1·0270
80	1·0322	1·0361	1·0278	1·0263	1·0323	1·0347	1·0342	1·0340	1·0312
90	1·0382	1·0416	1·0323	1·0299	1·0383	1·0410	1·0403	1·0388	1·0353
100	1·0443	1·0472	1·0369	1·0334	1·0445	1·0472	1·0465	1·0437	1·0394
	1·0448	1·0486	1·0384	1·0380	1·0447	1·0477	1·0471	1·0460	1·0459
	100·6°	101·9°	103·4°	112·8°	100·3°	100·8°	100·8°	104·5°	115·2°

	Natriumcarbonat		Kryst. Weinsäure		Kryst. Citronsäure		Rohrzucker		
	5 Proc.	15 Proc.	25 Proc.	50 Proc.	25 Proc.	50 Proc.	10 Proc.	30 Proc.	50 Proc.
10°	1·0019	1·0033	1·0035	1·0049	1·0033	1·0052	1·0012	1·0021	1·0032
20	1·0045	1·0070	1·0076	1·0105	1·0071	1·0107	1·0033	1·0049	1·0069
30	1·0080	1·0112	1·0122	1·0165	1·0115	1·0164	1·0064	1·0084	1·0110
40	1·0119	1·0160	1·0173	1·0227	1·0165	1·0223	1·0101	1·0124	1·0156
50	1·0165	1·0210	1·0226	1·0289	1·0221	1·0285	1·0145	1·0170	1·0204
60	1·0220	1·0263	1·0286	1·0354	1·0282	1·0350	1·0197	1·0222	1·0253
70	1·0278	1·0318	1·0350	1·0426	1·0344	1·0421	1·0255	1·0277	1·0306
80	1·0339	1·0379	1·0417	1·0500	1·0412	1·0494	1·0316	1·0335	1·0360
90	1·0402	1·0439	1·0484	1·0573	1·0482	1·0571	1·0379	1·0395	1·0417
100	1·0464	1·0499	1·0551	1·0647	1·0553	1·0649	1·0442	1·0456	1·0457
	1·0468	1·0510	1·0566	1·0696	1·0567	1·0695			
	100·5°	101·8°	102·2°	106·7°	101·8°	105·8°			

Hiernach ist die Ausdehnung aller wässrigen Lösungen beim Erwärmen um so gleichmäßiger, je concentrirter sie sind, und nähert sich um so mehr derjenigen des Wassers, je verdünnter sie sind. Dieselbe entspricht ferner keineswegs dem arithmethischen Mittel, wie sich dieses aus der Ausdehnung einer conc. Lösung und derjenigen einer verdünnteren oder des Lösungsmittels selbst berechnet. Endlich dehnen sich zwischen 0° und 100° einige Salzlösungen weniger stark, andere stärker aus als das Wasser.

Die Aenderungen des Volums mit der Temperatur von Lösungen der Salze *Chlorkalium*, *Chlornatrium*, *Chlorlithium*, *Chlorbaryum*, *Chlorcalcium*, *Chlorstrontium*, *Chlormagnesium*, *Chlorzink*, *Chlorcadmium*, *Bromkalium*, *Bromnatrinm*, *Bromlithium*, *Brombaryum*, *Bromstrontium*, *Bromcalcium*, *Brommagnesium*, *Bromzink*, *Bromcadmium*, *Jodkalium*, *Jodnatrium*, *Chlorwasserstoff* sind bestimmt worden von Kremers (*Pogg.* 100, 394; 105, 360; 108, 115; *J. B.* 1857, 68; 1858, 41; 1859, 48). Derselbe fand ebenfalls, daß bei zunehmender Concentration der Salzlösungen die Ausdehnungscurven sich der geraden Linie mehr und mehr nähern.

Versuche über die Ausdehnung von Lösungen von *Chlorkalium*, *Chlornatrium* und *schwefelsaurem Natron* in zugeschmolzenen Glasröhren zwischen 0° bis 200° führten Sorby (*Phil. Mag.* [4] 18, 81; *J. B.* 1859, 50) zu dem Ergebniß, daß sich die verschiedenen Salzlösungen ziemlich in derselben Weise ausdehnen und der Gehalt des Wassers an Salz die Ausdehnung der Flüssigkeit gleichmäßiger zu machen scheine.

Ausgedehnte Untersuchungen über die Erniedrigung der *Temperaturen des Gefrierens und des Dichtigkeitsmaximums von Salzlösungen* unter diejenigen des reinen Wassers hat L. C. de Coppet (*Ann. Chim. Phys.* [4] 23, 366 bis 405; 25, 502 bis 553; 26, 98 bis 121; *J. B.* 1871, 26) angestellt. Nach diesen Versuchen haben die *übersättigten* Lösungen, ganz wie die gewöhnlichen, einen festen Gefrierpunkt, welcher von der Natur des Salzes und dem Concentrationsgrad abhängt. Demgemäß werden auch die übersättigten Lösungen in den Bereich der Gefrierpunktsbeobachtungen gezogen, die sich daher häufig auf Lösungen bis zu bedeutend höherem, mitunter mehrfachem Salzgehalt erstrecken, als ihn die concentrirtere Lösung Rüdorff's (vergl. S. 459) zeigt. Hierauf werden die gesammten Versuchsergebnisse angewendet zur Ermittelung der chemischen Constitution der Lösungen. Als Ausgangspunkt dient dabei die Arbeit von Rüdorff (*J. B.* 1861, 56; 1862, 20) über das Gefrieren. Bezeichnet man durch M den Gehalt an wasserfreiem Salz in 100 Th. Wasser und durch E die

Erniedrigung des Gefrierpunkts der Lösung unter 0^0, so hatte RÜDORFF gefunden, daß das Verhältniß $\frac{E}{M}$ bald constant ist, bald mit wachsendem M zunimmt, und angenommen, daß in dem ersteren Falle die Salze in wasserfreiem Zustand sich in den Lösungen befinden, in dem zweiten dagegen in Verbindung mit einer gewissen Zahl r von Hydratwasseratomen, so daß, wenn Mr den Gehalt an diesem Hydrat in 100 Th. Wasser bezeichnet, nun das Verhältniß $\frac{E}{Mr}$ constant ist. DE COPPET erkennt einen dritten Fall, wonach $\frac{E}{M}$ abnimmt, mit wachsendem M, und findet ferner, daß manchmal bei zunehmendem $\frac{E}{M}$ man keinen solchen Werth von r berechnen kann, für welchen $\frac{E}{Mr}$ constant ist. Zur Erklärung dieser beiden Fälle nimmt DE COPPET in den fraglichen Lösungen eine theilweise Zersetzung, Dissociation des Salzes an, in der Art, daß manchmal die Dissociation sich nur auf den Hydratationszustand des Salzes erstreckt, manchmal das Salz selbst durch die Einwirkung des Wassers modificirt wird, so daß die Lösung eine Mischung von Verbindungen enthält, deren Verhältniß sich mit der Concentration und Temperatur ändert.

Bezeichnen E und D die bezüglichen Erniedrigungen des Gefrierpunkts und des Dichtigkeitsmaximums und M den Gehalt an wasserfreier Substanz in 100 Th. Wasser, so zieht DE COPPET aus seiner gesammten Arbeit folgende Schlüsse: 1) Wenn die Verhältnisse $\frac{E}{M}$ und $\frac{D}{M}$ beide zwischen gewissen Temperatur- und Concentrationsgrenzen *constant* sind, so darf man folgern, daß zwischen diesen Grenzen das Salz in den Lösungen in *wasserfreiem* Zustande besteht. 2) Wenn die Verhältnisse $\frac{E}{M}$ und $\frac{D}{M}$ mit wachsendem M *zunehmen*, so hat das Salz in den Lösungen mindestens *eine* Verbindung auf Kosten des Lösungsmittels gebildet. Enthalten Lösungen zwischen gewissen Temperatur- und Concentrationsgrenzen nur ein Hydrat, so läßt sich die Anzahl der Wasseratome des letzteren berechnen nach einer Formel von RÜDORFF (vgl. S. 460). Wenn die Verhältnisse $\frac{E}{M}$ und $\frac{D}{M}$ mit wachsendem M *abnehmen*, so hat das Salz in den Lösungen wahrscheinlich sich selbst verändert unter der Einwirkung des Lösungsmittels. Diese Schlußfolgerungen sind streng genommen für jede besondere Lösung nur gültig bei der Temperatur des Gefrierens oder des Dichtigkeitsmaximums.

Die nachstehende Tabelle faßt einen Theil der von DE COPPET erhaltenen Ergebnisse zusammen. Die zweite Columne enthält die Formeln der wasserfreien Salze oder Hydrate, welche in der Lösung bei dem Gefrierpunkt vorausgesetzt werden; die im festen Zustand noch unbekannten Hydrate sind durch ein Sternchen bezeichnet. In der vierten und fünften Columne stehen die auf die Gewichtseinheit der in 100 Th. Wasser gelösten Substanz sich beziehenden *Gefrierpunktserniedrigungscoëfficienten* h und die auf je ein Atom bezogenen Gefrierpunktserniedrigungen H.

Gefrierpunktserniedrigungen von Salzlösungen:

		Atomgewichte A.	Erniedrigungscoëfficienten h	Erniedrigung durch 1 Atom H=h . A.
Chlorkalium	KCl	74·6	0·451	33·6
Bromkalium	KBr	119·1	0·292	34·8
Jodkalium	KJ	166·0	0·212	35·2
Chlornatrium	$NaCl, 2H^2O$	94·5	„	≦ 33·8
	$NaCl, 3H^2O$*	112·5	„	≧ 31·4
Bromnatrium	$NaBr, 3H^2O$*	157·0	0·216	33·9
Jodnatrium	$NaJ, 3H^2O$*	203·9	0·170	34·7
Chlorammonium	NH^4Cl	53·5	0·650	34·8
Aetzkali	$KHO, 2H^2O$	92	„	≦ 33·9
Aetznatron	$NaHO, 1^1/_2H^2O$	67	„	≦ 34·1
Ammoniak	$(NH^4)HO$*	35	0·542	19·0
Chlorbarium	$BaCl^2, 15H^2O$*	478·2	„	≧ 43·4
Chlorstrontium	$SrCl^2, 15H^2O$*	428·5	„	≧ 41·6
Chlorcalcium	$CaCl^2, 15H^2O$*	381	0·1135	43·2
Kupferchlorid	$CuCl^2, 12H^2O$*	350·5	0·127	44·5
Manganchlorür	$MnCl^2, 12H^2O$*	342·2	0·138	47·2
Salpeters. Kali	KNO^3	101	0·267	27·0
Salpeters. Natron	$NaNO^3$	85	0·310	26·4
Kohlens. Kali	$K^2CO^3, 6H^2O$*	246	0·161	39·6
Chroms. Kali	K^2CrO^4	194·5	0·196	38·1
Schwefels. Kali	K^2SO^4	173	0·201-0·224	35·0-39·0
Schwefels. Ammonium	$(NH^4)^2SO^4$	132	0·276	36·4
Schwefels. Eisenoxydul	$FeSO^4, 7H^2O$*	278	0·055	15·3
Schwefels. Zinkoxyd	$ZnSO^4, 7H^2O$	287	0·055	15·8
Schwefels. Magnesia	$MgSO^4, 7H^2O$	246	0·073	18·0
Schwefels. Kupferoxyd	$CuSO^4, 5H^2O$	249·5	0·070	17·5

Hiernach zeigen Körper der nämlichen chemischen Gruppe nahezu *gleiche atomistische Gefrierpunktserniedrigungen.* Kali und Natron schließen sich an die Gruppe der Chloride, Bromide und Jodide der Alkalien, aber für das Ammoniak ist die atomistische Erniedrigung fast um die Hälfte kleiner, wonach die Constitution der Ammoniaklösungen verschieden ist von derjenigen der Kali- und der Natronlösungen.

Eine ähnliche Beziehung besteht zwischen den Atomgewichten der Salze und den Erniedrigungen der Temperatur des *Dichtigkeitsmaximums* und gestattet in Ermangelung directer Beobachtungen für eine große Zahl von Salzen die Berechnung der Temperaturen des Gefrierens und des Dichtigkeitsmaximums der wässerigen Lösungen. Es führt nämlich eine gegenseitige Vergleichung der beiden Arten von atomistischer Erniedrigung zu dem allgemeinen Schluß, daß für jede Gruppe der Chlo-

ride, Bromide und Jodide von Alkalien und alkalischen Erden, für caustisches Kali und Natron und wahrscheinlich für eine große Zahl anderer Substanzen von entsprechender chemischer Constitution die atomistische Erniedrigung der Temperatur des Dichtigkeitsmaximums der wässrigen Lösungen sehr nahe *viermal* so groß ist als die atomistische Gefrierpunktserniedrigung. Demnach liegen für diejenige Lösung einer jeden Substanz, für welche der Gefrierpunkt mit dem Dichtigkeitsmaximum zusammenfällt, beide Temperaturen zugleich bei — 1·33⁰ auf einige Hundertelgrad genau.

Als Belege für die oben erörterte Abnahme des Verhältnisses $\frac{E}{M}$ bei wachsendem Salzgehalt M theilt DE COPPET einige durch das Heranziehen auch der übersättigten, in den unten aufgeführten Beispielen durch ein Sternchen bezeichneten, Lösungen möglichst umfassende Versuchsreihen von Gefrierpunktsbestimmungen mit, welche sich erstrecken auf *Natriumsulfat*, *Natrium-* und *Ammoniumnitrat*, *Natriumcarbonat* und die *Nitrate* von *Baryum*, *Strontium* und *Blei*.

Gefrierpunktserniedrigungen der Lösungen von

Natriumsulfat.			Natriumnitrat.			Ammoniumnitrat.		
M	E	$\frac{E}{M}$	M	E	$\frac{E}{M}$	M	E	$\frac{E}{M}$
2	0·6°	0·300°	12	4·25°	0·354°	2	0·83°	0·415°
2·03	0·6	0·295	20	6·7	0·335	5	2·03	0·406
4	1·2	0·300	„	6·7	0·335	6	2·4	0·400
4·06	1·2	0·295	30	9·7	0·323	10	3·85	0·385
5*	1·4	0·280	40	12·7	0·318	12	3·55	0·379
5·08*	1·45	0·285	50	15·7	0·314	20	6·9	0·345
6·09*	1·7	0·286	„	15·4	0·308	30	9·35	0·312
10*	2·75	0·275	„	15·4	0·308	„	9·35	0·312
10·15*	2·7	0·266	60*	18·8	0·313	40	11·75	0·294
12·2*	3·05	0·250	„	18·6	0·310	50	13·6	0·272
15*	3·65	0·243	70*	21·55	0·308	60	14·6	0·260
15·2*	3·65	0·240	„	21·8	0·311	70·24	17·4	0·258
20*	4·05	0·225						

In Rücksicht auf den von DE COPPET bezeichneten Fall einer Abnahme des Quotienten $\frac{E}{M}$ veröffentlicht RÜDORFF (*Pogg.* 145; 599; *J. B.* 1871, 32) jetzt Resultate, die Er früher zurückgehalten hatte, weil Er eine befriedigende Erklärung nicht zu finden vermochte. Nach denselben tritt die Abnahme der Quotienten namentlich bei *salpetersaurem Silberoxyd* und der *Essigsäure* in auffallender Weise hervor und zeigt sich auch bei *salpetersaurem Bleioxyd*, *Rhodanammonium*, bei *salpetersaurem Kali*, *Natron* und *Ammon*, für welche drei letztere Salze RÜDORFF (*J. B.* 1861, 57) früher die geringe Abnahme der Quotienten auf die unvermeidlichen Beobachtungsfehler schieben zu dürfen geglaubt hatte.

Gefrierpunktserniedrigungen der Lösungen von

Salpeters. Silberoxyd.			Essigsäure.		
M	E	$\frac{E}{M}$	M	E	$\frac{E}{M}$
4	0·70°	0·175°	2	0·65°	0·325°
8	1·40	0·175	4	1·20	0·300
10	1·60	0·160	8	2·40	0·300
12	1·90	0·158	11	3·20	0·291
16	2·50	0·156	18	5·15	0·286
20	2·95	0·147	23	6·4	0·278
28	3·75	0·134	30	8·15	0·271
32	4·10	0·128	36	9·6	0·266
36	4·55	0·126	50	12·2	0·244
40	4·85	0·121	62	14·7	0·237
44	5·1	0·116			
48	5·3	0·110			
52	5·6	0·108			

Auch giebt Rüdorff folgende Zusammenstellung der Beziehungen von E und S für die von Ihm untersuchten Salze. Hierfür ist die Anzahl der Wassermoleküle r, mit welcher das Salz in der Lösung verbunden ist und erniedrigend auf den Gefrierpunkt des Lösungswassers wirkt, aus einer Reihe von Beobachtungen berechnet nach der früher von Rüdorff (*Pogg.* 126, 62) entwickelten Formel

$$r = \frac{100\ A(Mt'-M't)}{18\ MM'(t'-t)},$$

worin A das Atomgewicht, M und M' zwei verschiedene Mengen des zur Lösung angewandten Salzes, t und t' die zugehörigen Gefrierpunkte bedeuten; S bezeichnet die Menge der in 100 Theilen Wasser in Lösung befindlichen wirksamen Verbindung:

Gefrierpunktserniedrigungen von Lösungen.

Den Gefrierpunkt erniedrigende Verbindung.		Gefrierpunkts-erniedrigung E.
Ammoniak	$(NH^4)^2O, 2H^2O$	0·423 S
Aetzkali	$K^2O, 5H^2O$	0·399 S
Aetznatron	$Na^2O, 4H^2O$	0·509 S
Chlorwasserstoffsäure . . .	$HCl, 6H^2O$	0·251 S
Chlornatrium (bis zu 16 Proc.) .	$NaCl$	0·600 S
Chlornatrium (von 16 Proc. an) .	$NaCl, 2H^2O$	0·341 S
Chlorkalium	KCl	0·446 S
Chlorammonium	NH^4Cl	0·635 S
Chlorcalcium	$CaCl^2, 6H^2O$	0·227 S
Chlorbaryum (bis 24 Proc.) . .	$BaCl^2, 2H^2O$	0·190 S
Chlorbaryum (von 24 Proc. an) .	$BaCl^2, 6H^2O$	0·150 S
Chlorstrontium	$SrCl^2, 12H^2O$	0·120 S
Manganchlorür	$MnCl^2, 12H^2O$	0·138 S
Kobaltchlorür	$CoCl^2, 12H^2O$	0·142 S
Nickelchlorür	$NiCl^2, 12H^2O$	0·140 S
Kupferchlorid (von 20 Proc. an) .	$CuCl^2, 4H^2O$	0·283 S
Kupferchlorid (bis 20 Proc.) . .	$CuCl^2, 12H^2O$	0·127 S
Ammonium-Kupferchlorid . . .	$CuCl^2, 2NH^4Cl, 4H^2O$	0·373 S
Jodwasserstoffsäure	$HJ, 4H^2O$	0·157 S
Jodkalium	KJ	0·212 S
Jodnatrium	$NaJ, 4H^2O$	0·152 S
Jodcadmium	$CdJ^2, 12H^2O$	0·030 S
Bromkalium	KBr	0·292 S
Bromnatrium	$NaBr, 4H^2O$	0·189 S

Gefrierpunktserniedrigungen von Lösungen.

Den Gefrierpunkt erniedrigende Verbindung.		Gefrierpunkts-erniedrigung E.
Salpetersäure	$H^2N^2O^6, 9H^2O$	0·231 S
Salpetersaurer Kalk . . .	CaN^2O^6	0·277 S
Salpetersaurer Strontian . . .	SrN^2O^6	0·184 S
Salpetersaure Magnesia . . .	$MgN^2O^6, 12H^2O$	0·132 S
Salpetersaures Zinkoxyd . . .	$ZnN^2O^6, 12H^2O$	0·113 S
Salpetersaures Manganoxydul .	$MnN^2O^6, 12H^2O$	0·116 S
Salpetersaures Cadmiumoxyd . .	$CdN^2O^6, 12H^2O$	0·095 S
Salpetersaures Kupferoxyd . .	$CuN^2O^6, 12H^2O$	0·111 S
Salpetersaures Nickeloxydul . .	$Ni^2O^6, 12H^2O$	0·114 S
Schwefelsäure	$H^2SO^4, 9H^2O$	0·129 S
Schwefelsaures Kali	K^2SO^4	0·201 S
Schwefelsaures Natron . . .	Na^2SO^4	0·297 S
Schwefelsaures Ammon . . .	$(NH^4)^2SO^4$	0·269 S
Schwefelsaure Magnesia . . .	$MgSO^4, 7H^2O$	0·072 S
Schwefelsaures Zinkoxyd . .	$ZnSO^4, 7H^2O$	0·058 S
Schwefelsaures Nickeloxydul . .	$NiSO^4, 7H^2O$	0·055 S
Schwefelsaures Kupferoxyd . .	$CuSO^4, 5H^2O$	0·065 S
Schwefelsaures Manganoxydul .	$MnSO^4, 12H^2O$	0·037 S
Schwefels. Manganoxydul-Ammon	$MnSO^4, (NH^4)^2SO^4$	0·181 S
Schwefels. Cadmiumoxyd-Ammon	$CdSO^4, (NH^4)^2SO^4$	0·145 S
Chromsaures Kali	K^2CrO^4	0·194 S
Essigsaures Natron	$NaC^2H^3O^2, 5H^2O$	0·202 S
Kohlensaures Kali	K^2CO^3	0·317 S
Rhodankalium	KCNS	0·320 S

Ueber das *Gefrieren von Salzlösungen* und insbesondere die *Kältemischungen von Schnee und Salzen* hat FR. RÜDORFF (*Pogg.* 122, 337; *J. B.* 1864, 94) die nachstehenden Betrachtungen mitgetheilt:

Mit 100 Thl. Schnee werden gemengt.	Thl.	Temperatur der Mischung.	Gefrierpunkt der gesättigten Lösung.
Schwefelsaures Kali	10	—1·9°	—1·9°
Kohlensaures Natron, kryst.	20	—2·0	—2·0
Salpetersaures Kali	13	—2·85	—2·85
Chlorkalium	30	—10·9	—10·85
Chlorammonium	25	—15·4	—15·4
Salpetersaures Ammoniak	45	—16·75	—16·75
Salpetersaures Natron	50	—17·75	—17·75
Chlornatrium	33	—21·3	—21·3
Phosphorsaures Natron			—0·45
Schwefelsaures Natron			—1·15
Schwefelsaures Kupferoxyd			—2·0
Chlorbaryum			—8·7
Neutrales chromsaures Kali			—12·5

Die durch eine Mischung von Schnee mit einem Salze erzielte Temperaturerniedrigung, welche wesentlich von der Verflüssigung des Schnee's herrührt, geht nie unter den Gefrierpunkt der gesättigten Lösung des betreffenden Salzes herab, wenn in der Lösung ein Körnchen festes Salz und ein Stückchen Eis vorhanden sind, wodurch die Uebersättigung sowohl wie die Ueberkältung vermieden wird.

Die Ermittelung der *Erstarrungstemperatur* und die Beziehungen der letzteren zum Schmelzpunkt wurde schon S. 376 bis 380, die *Ueberschmelzung* S. 389 erörtert, und die damit verwandte *Uebersättigung* von Lösungen wird weiter unten abgehandelt.

Wärmeleitung von Flüssigkeiten.

Ueber das *Wärmeleitungsvermögen von Flüssigkeiten* sind vergleichende Beobachtungen angestellt worden von A. Paalzow (*Pogg.* 134, 618; *J. B.* 1868, 54) und von Fr. Guthrie (*Phil. Mag.* [4] 35, 283; *J. B.* 1868, 55). In folgender Zusammenstellung sind die untersuchten Flüssigkeiten so geordnet, daß die besser leitenden voranstehen.

Wärmeleitungsvermögen.

Paalzow.	Guthrie.
Quecksilber	Quecksilber
Wasser	Wasser
Kupfervitriollösung (conc.)	Terpentinöl
Schwefelsäure (spec. Gew. 1·25)	Glycerin
Zinkvitriollösung (conc.)	Amyljodid
Kochsalzlösung (conc.)	Nitrobenzol, Anilin.

Absolute Werthe für die Wärmeleitungsfähigkeit von Flüssigkeiten sind zuerst bestimmt worden von Lundquist (*Upsala Universitets Årsskrift*, nach dem Bericht von A. Winkelmann in *Pogg.* 1874, 153, 481 u. 497), welcher in einer ausgedehnten Untersuchung über Wasser, Chlornatriumlösung, Zinkvitriollösung und Schwefelsäure zunächst das Ergebniß von Paalzow (vergl. unten) bestätigt hat, daß die Leitungsfähigkeiten für Wärme und Elektricität bei den Flüssigkeiten nicht einander proportional sind, und weiter gezeigt hat, daß bei den Flüssigkeiten das Leitungsvermögen für Wärme viel weniger variirt als jenes für Elektricität.

Das Wärmeleitungsvermögen des reinen Quecksilbers ist nach Versuchen von H. Herwig (*Pogg.* 1874, 151, 177 bis 194) zwischen 40 und 160° völlig constant. Dadurch ist die Möglichkeit einer Uebereinstimmung mit der Veränderlichkeit des Leitungsvermögens für Elektricität im Sinne des von Wiedemann u. Franz (*Pogg.* 89, 531; *J. B.* 1853, 92) aufgestellten Gesetzes völlig ausgeschlossen, wonach das Wärmeleitungsvermögen der Metalle ebenso veränderlich wäre wie das elektrische Leitungsvermögen. Dagegen sprechen die Versuchsresultate mit Quecksilber für das Lorenz'sche (vergl. bei „Wärmeleitung fester Körper“ S. 368) Gesetz, wonach das Wärmeleitungsvermögen für alle Temperaturen unveränderlich wäre.

Für die nachverzeichneten Flüssigkeiten ist die beigeschriebene *Wärmeleitungsfähigkeit bezogen auf 1 cm und 1 Secunde* aus Beobach-

tungen der Abkühlungsgeschwindigkeiten der in concentrischen Cylindern eingeschlossenen Flüssigkeiten abgeleitet worden von A. Winkelmann (*Pogg.* 1874, 153, 481 bis 498). Außerdem ist für jede untersuchte Flüssigkeit das spec. Gewicht und die spec. Wärme angegeben:

Flüssigkeit.	Wärmeleitung.	Spec. Gewicht.	Spec. Wärme.
Wasser	0·001540	1	1
Chlornatriumlösung, 33·33 Proc.	0·002675	1·187	0·773
Chlorkaliumlösung, 20 Proc.	0·001912	1·110	0·808
Alkohol	0·001506	0·795	0·600
Schwefelkohlenstoff	0·002003	1·268	0·259
Glycerin	0·000748	1·220	0·612

Lösungen.

Jede Flüssigkeit ist zu betrachten als ein Aggregat von nach Seite 406 complicirteren, aus mehreren der in Gasform vorkommenden Grundmoleküle zusammengesetzten Molekülen, für welche zwar nach S. 11 und 12 die Anziehung zweier einzelner benachbarter Moleküle, aber nicht die Gesammtanziehung aller übrigen Moleküle zu einem einzelnen in Folge der lebendigen Kraft der Molekularbewegung überwunden wird. Sind die betreffenden Moleküle ungleichartig, so nennt man die Flüssigkeit eine Lösung. Je nachdem aber Bestandtheile einer Lösung unter den gegebenen Verhältnissen für sich dem festen, flüssigen oder gasförmigen Zustande angehören, unterscheidet man Lösungen im engeren Sinne, Mischungen und Absorptionen.

Lösungen von Gasen oder Absorptionen.

Der Vorgang der Absorption von Gasen läßt sich nach L. Dossios (*Vierteljahrsschrift der Zürcherischen naturforschenden Gesellschaft* 13; *J. B.* 1867, 93) folgenderweise vorstellen: Man denke sich ein Gas in Berührung mit einer Flüssigkeit, zunächst unter der Annahme, daß die Anziehung der Flüssigkeitsmoleküle zu den Gasmolekülen gegenüber den Wirkungen der lebendigen Kraft der Moleküle verschwinde. Es stoßen die Gasmoleküle in ihrer geradlinigen Bewegung auf die Oberfläche der Flüssigkeit. Ist nun die lebendige Kraft derselben hinreichend groß, so dringen sie in letztere ein, indem sie theilweise die Zwischenräume zwischen den Flüssigkeitsmolekülen ausfüllen, theilweise diese selbst auseinanderschieben, wodurch Volumveränderung der Flüssigkeitsmasse eintritt. Indem sich der Flüssigkeitsraum mehr und mehr mit sich bewegenden Gasmolekülen füllt, gelangen einzelne derselbe wieder an die Flüssigkeitsoberfläche und

kehren in den mit Gas erfüllten Raum zurück. Sättigung ist eingetreten, wenn in der Zeiteinheit durchschnittlich ebensoviel Gasmoleküle in die Flüssigkeit eintreten wie von derselben ausgesandt werden.

Je mehr Moleküle derselben Art nun in einer gewissen Zeit auf die Flüssigkeitsoberfläche stossen, d. h. je größer der Druck des betreffenden Gases ist, um so größer wird die Anzahl der in die Flüssigkeit eindringenden Moleküle sein. Es ist also für Gase, deren Moleküle von den Flüssigkeitsmolekülen nicht merklich angezogen werden, die absorbirte Menge dem Drucke, welchen das betreffende Gas für sich ausübt, dem sogenannten *Partialdruck* proportional. Diese einfache Regelmäßigkeit wird als das HENRY-DALTON'sche Gesetz bezeichnet.

Es dringen aber die Moleküle verschiedener Körper nicht gleich leicht ein, sondern je nach der Größe und der relativen Form der Gasmoleküle selbst und der Molekularzwischenräume der Flüssigkeiten mit verschiedener Leichtigkeit. Daher ist die Absorbirbarkeit desselben Gases durch verschiedene Flüssigkeiten und verschiedener Gase durch dieselbe Flüssigkeit unter sonst gleichen Umständen verschieden. Die nachstehenden Tabellen liefern die auf 0° und einen Druck von 760 mm Quecksilberhöhe bezogenen Gasvolume, welche von 1 Volum einer Flüssigkeit unter einem Druck von 760 mm absorbirt werden, d. h. die *Absorptionscoëfficienten*, und zwar verschiedener Gase für Wasser und Alkohol bei verschiedenen Temperaturen nach den Angaben von BUNSEN (*Ann. Pharm.* 93, 1; *J. B.* 1855, 278).

Nur bei der Absorption von Wasserstoffgas in Wasser, sowie bei der von Sauerstoffgas und Kohlenoxydgas in Alkohol erscheint der Absorptionscoëfficient von der Temperatur abhängig; in allen übrigen untersuchten Fällen nimmt er mit steigender Temperatur ab. Um die Beobachtungen mit hinlänglicher Annäherung wiederzugeben sind dreigliedrige Interpolationsformeln anzuwenden von der Form $c = A + Bt + Ct^2$. Nachfolgende Tabelle enthält die Werthe der Coëfficienten A, B und C für die untersuchten Gase und die Temperaturgrenzen ihrer Gültigkeit:

Gase.	Temperaturgrenzen.	in Wasser A	B	C
Stickstoff	0° bis 20°	+ 0·020346	— 0·00053887	+ 0·000011156
Wasserstoff	0 „ 25	+ 0·0193		
Sauerstoff	0 „ 20	+ 0·41150	— 0·00108986	+ 0·000022563
Kohlenoxyd	0 „ 20	+ 0·032874	— 0·00081632	+ 0·000016421
Kohlensäure	0 „ 20	+ 1·7967	— 0·07761	+ 0·0016424
Sumpfgas	0 „ 20	+ 0·05449	— 0·0011807	+ 0·000010278
Aethylen	0 „ 20	+ 0·25629	— 0·00913631	+ 0·000188108
Stickoxydul	0 „ 25	+ 1·30521	— 0·0453620	+ 0·00068430
Chlor	0 „ 40	+ 3·0361	— 0·046196	+ 0·0001107
Schwefelwasserstoff	0 „ 40	+ 4·3706	— 0·083687	+ 0·0005213
Aethyl	0 „ 20	+ 0·031474	— 0·0010449	+ 0·000025066
Methyl	0 „ 20	+ 0·0871	— 0·0033242	+ 0·0000603
Schweflige Säure		+ 79·789	— 2·6077	+ 0·029349
		+ 75·182	— 2·1716	+ 0·01903

Gase.	Temperatur-grenzen.	in Alkohol A	B	C
Stickstoff	0° bis 25°	+ 0·126338	— 0·0004180	+ 0·0000060
Wasserstoff	0 „ 25	+ 0·06925	— 0·0001487	+ 0·0000010
Sauerstoff	0 „ 25	+ 0·28397		
Kohlenoxyd	0 „ 25	+ 0·20443		
Kohlensäure	0 „ 25	+ 4·32955	— 0·093950	+ 0·0012400
Sumpfgas	0 „ 25	+ 0·522586	— 0·0028655	+ 0·0000142
Aethylen	0 „ 25	+ 3·594984	— 0·0577162	+ 0·0006812
Stickoxydul	0 „ 25	+ 4·17805	— 0·0698160	+ 0·0006090
Stickoxyd	0 „ 25	+ 0·31606	— 0·0034870	+ 0·0000490
Schwefelwasserstoff	0 „ 25	+ 17·891	— 0·655980	+ 0·0066100
Schweflige Säure	0 „ 25	+ 327·798	— 16·84370	+ 0·806600

Nach diesen Interpolationsformeln sind die folgenden Absorptionscoëfficienten berechnet:

t	Sauerstoff in Wasser	Sauerstoff in Alkohol	Wasserstoff in Wasser	Wasserstoff in Alkohol	Stickstoff in Wasser	Stickstoff in Alkohol	Stickoxydul in Wasser	Stickoxydul in Alkohol	Kohlenoxyd in Wasser	Kohlenoxyd in Alkohol	Kohlensäure in Wasser	Kohlensäure in Alkohol
0°	0·04114	0·28397	0·0193	0·06925	0·02035	0·12634	1·3052	4·1780	0·03287	0·20443	1·7967	4·3295
5	0·03628	0·28397	0·0193	0·06853	0·01794	0·12440	1·0954	3·8442	0·02920	0·20443	1·4497	3·8908
10	0·03250	0·28397	0·0193	0·06786	0·01607	0·12276	0·9196	3·5408	0·02635	0·20443	1·1847	3·5140
15	0·02989	0·28397	0·0193	0·06725	0·01478	0·12142	0·7778	3·2678	0·02432	0·20443	1·0020	3·1993
20	0·02838	0·28397	0 0193	0·06668	0·01403	0·12038	0·6700	3·0253	0·02312	0·20443	0·9014	2·9465
25		0·28397		0·06616		0·11964	0·5962	2·8133		0·20443		2·7558

t	Sumpfgas in Wasser	Sumpfgas in Alkohol	Oelbildendes Gas in Wasser	Oelbildendes Gas in Alkohol	Stickoxydul in Wasser	Stickoxydul in Alkohol	Schwefelwasserstoff in Wasser	Schwefelwasserstoff in Alkohol	Chlor in Wasser	Stickoxyd in Alkohol
0°	0·05449	0·52259	0·2563	3·5950	1·3052	4·1780	4·3706	17·891	—	0·31606
5	·04885	0·50861	0·2153	3·3234	1·0954	3·8442	3·9652	14·776	—	0·29985
10	0·04372	0·49535	0·1837	3·0859	0·9196	3·5408	3·5858	11·992	2·5852	0·28609
15	0·03909	0·48280	0·1615	2·8825	0·7778	3·2678	3·2326	9·539	2·3681	0·27478
20	0·03499	0·47096	0·1488	2·7131	0·6700	3·0253	2·9053	7·415	2·1565	0·26592
25		0·45982		2·5778	0·5962	2·8133	2·6041	5·623	1·9504	0·25951
30							2·3290		1·7499	
35							2·0799		1·5550	
40							1·8569		1·3655	

Die *Eigenschaft des Wassers, Sauerstoff in höherem Maße zu absorbiren* wird in schlagender Weise dargethan durch das Verfahren von MALLET (*Dingl. pol. J.* 199, 112; *J. B.* 1871, 205 u. 1006) zur Gewinnung des Sauerstoffs aus atmosphärischer Luft. Letztere wird vermittels einer Compressionspumpe durch Wasser hindurch gepreßt und mit dem durch eine Pumpe dem Wasser entzogenen absorbirten Gas wiederum so verfahren, bis endlich nach 8-maliger Wiederholung das Gas beinahe völlig reiner Sauerstoff ist. Folgende Tabelle giebt die Zusammensetzung der Gase nach den auf einander folgenden Pressungen:

Atmosph. Luft.		Zusammensetzung der Luft nach Pressung durch den Cylinder:							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Stickstoff:	79	66·67	52·5	37·5	25	15	9	5	2·7
Sauerstoff:	21	33·33	47·5	62·5	75	85	91	95	97·3.

Die *Absorption von Kohlensäure durch Wasser* bei verschiedenem Druck haben N. DE KHANIKOFF und LOUGUININE (*Ann. Chim. Phys.* [4] 11, 412; *J. B.* 1867, 90) untersucht. Nachstehende Tabelle giebt die erhaltenen Versuchsergebnisse: α bezeichnet das auf 0° und 760 mm reducirte Kohlensäurevolum, welches unter dem Druck P von einem Volum Wasser absorbirt wurde und als Absorptionscoëfficient genannt wird:

P :	697·71	809·03	1289·41	1469·95	2002·06	2188·65	2369·02	2554·00	2738·33	3109·51
α :	0·9441	1·1619	1·8647	2·1623	2·9076	3·1764	3·4857	3·7152	4·0031	4·5006

Wäre das Gesetz von HENRY und DALTON richtig, wonach die durch eine Flüssigkeit absorbirten Mengen desselben Gases bei constanter Temperatur den Drucken proportional sind, und bezeichnete α_1 und α_{1+n} zwei der Absorptionscoëfficienten, P_1 und P_{1+n} die zugehörigen Drucke, so wäre $\frac{\alpha_{1+n}}{\alpha_1} - \frac{P_{1+n}}{P_1} = 0$. Bildet man nach der vorstehenden Tabelle der Versuchswerthe die Differenzen dieser Quotienten, so zeigen die Glieder der entstehenden Reihe mit zunehmendem Druck ein ziemlich regelmäßiges Wachsthum, zum Beweis, daß diese *Nichtübereinstimmung* mit dem HENRY-DALTON'schen Gesetz nicht etwaigen Versuchsfehlern zugeschrieben werden darf.

KHANIKOFF und LOUGUININE machen darauf aufmerksam, daß das Versuchsverfahren von HENRY (*Phil. Trans.* 93, 29, 274; *Gilb.* 20, 147), welcher zudem nicht über einen Druck von drei Atmosphären hinausging, sowie das von SAUSSURE (*Gilb.* 47, 163), welcher die Proportionalität der absorbirten Gasvolume und der Drucke bestätigt fand, bedeutende Beobachtungsfehler bezüglich der Bestimmung der Temperaturen und der Gasvolume zuließ.

Ist die Anziehung der Gasmoleküle zu den Flüssigkeitsmolekülen beträchtlich, so werden größere Mengen des Gases absorbirt, wie von Ammoniak, Chlorwasserstoff, schwefliger Säure u. s. w. durch Wasser, und die Absorption folgt nicht dem HENRY-DALTON'schen Gesetze. Je höher aber die Temperatur wird, je mehr sich die Wirkungen der wachsenden lebendigen Kraft der Molekularbewegungen gegenüber den Molekularanziehungen geltend machen, um so mehr nähert sich die Absorption dem erwähnten Gesetze, wie die nachfolgenden Versuchsergebnisse lehren. Man kann sagen, die *schweflige Säure* folge bezüglich ihrer Absorbirbarkeit durch Wasser bei Temperaturen über 40° dem HENRY-DALTON'schen Gesetz. Je höher die Temperatur, um so mehr nähert sich auch die Absorption des *Ammoniaks* in Wasser dem HENRY-DALTON'schen Gesetz, aber erst bei 100° entspricht sie demselben genau.

Die *Absorption der schwefligen Säure durch Wasser* für verschiedene Temperaturen und unter sehr verschiedenem Druck hat TH. H. SIMS (*Ann. Pharm.* 1861, 118, 334; *J. B.* 1861, 53) genauer kennen gelehrt. Die durch Interpolation aus den Versuchswerthen abgeleiteten Tabellen sind nachstehend auszugsweise mitgetheilt. P bedeutet den Partialdruck der schwefligen Säure in Metern Quecksilberhöhe (den Druck des feuchten Gases minus der Spannkraft des Wasserdampfs bei der betreffenden Temperatur), G das Gewicht schwefliger Säure in Grammen, welches durch 1 g Wasser absorbirt wird, V das Volum von G g schwefligsauren Gases bei 0° und unter einem Druck von 0·76 m Quecksilberhöhe; für die zweite Tabelle ist P durchgehends = 0·76 m Quecksilberdruck.

Absorption der schwefligen Säure durch Wasser.

	7°		20°		39·8°		50°	
P	G	V	G	V	G	V	G	V
0·05	0·015	5·129	0·009	3·171				
0·1	0·027	9·421	0·016	5·692				
0·2	0·050	17·59	0·030	10·62	0·016	5·675	0·012	4·156
0·3	0·073	25·59	0·044	15·34	0·024	8·368		
0·4	0·096	33·51	0·059	20·57	0·031	11·03	0·024	8·275
0·5	0·118	41·42	0·071	24·67	0·039	13·67	0·030	10·32
1·0	0·229	80·01	0·137	47·85	0·077	26·84	0·059	20·51
1·3	0·295	103·00	0·178	62·10				
1·5					0·113	39·65	0·088	30·73
1·9			0·259	90·53				
2·0					0·149	52·11	0·112	39·07

t	G	V	t	G	V	t	G	V
8°	0·168	58·7	24°	0·092	32·3	40°	0·058	20·4
12	0·142	49·6	28	0·083	28·9	44	0·053	18·4
16	0·121	42·2	32	0·073	25·7	48	0·047	16·4
20	0·104	36·4	36	0·065	22·8	50	0·045	15·6

Eine homogene wässrige Lösung von schwefliger Säure, in eine 1·7 m lange Glasröhre eingeschmolzen, hatte nach fast 4-monatlichem Verweilen in der vertical aufgehängten Röhre noch *in den verschiedenen Schichten gleichen Gehalt* an schwefliger Säure, nach LIEBEN (*Ann. Pharm.* 101, 77; *J. B.* 1857, 66). Es steht diese Thatsache in vollkommenem Einklang mit den herrschenden Vorstellungen über Molekularbewegung bei Flüssigkeiten (vergl. S. 12).

Versuche über die *Absorption des Ammoniaks durch Wasser* unter verschiedenem Druck sind von H. E. ROSCOE und W. DITTMAR (*Ann. Pharm.* 1859, 112, 349; *J. B.* 1859, 117) für 0° angestellt worden, welche von TH. H. SIMS (*Ann. Pharm.* 1861, 118, 345; *J. B.* 1861, 55) bestätigt und auch für andere Temperaturen ausgeführt worden sind. Aus allen diesen Bestimmungen hat SIMS durch Interpolation eine Tabelle abgeleitet, welche nachstehend auszugsweise wiedergegeben ist. (Eine ausführlichere Wiedergabe der Versuchswerthe findet sich GMELIN-KRAUT, *Handb.* I, 2, 502). P bedeutet den Partialdruck des Ammoniaks in Metern Quecksilberhöhe (den Druck des feuchten Gases minus der Spannkraft des Wasserdampfs bei der betreffenden Temperatur), G das Gewicht des Ammoniaks in Grammen, welches durch 1 g Wasser absorbirt wird.

Absorption des Ammoniaks durch Wasser.

P	G 0°	G 20°	G 40°
0·06	0·199	0·119	
0·1	0·280	0·158	0·064
0·2	0·421	0·232	0·120
0·3	0·519	0·296	0·168
0·4	0·606	0·353	0·211
0·5	0·692	0·403	0·251

P	G 0°	G 20°	G 40°	G 100°
0·7	0·850	0·492	0·320	0·068
1·0	1·126	0·613	0·404	0·096
1·4	1·549	0·761	0·479	0·135
1·5	1·656	0·801	0·473	
1·9	2·070	0·955	0·565	
2·0		0·992	0·579	

Die *Absorption des Ammoniaks durch Salzlösungen*, welche dabei nichts abscheiden, ist von F. M. Raoult (*Compt. rend.* 1873, 77, 1078; *Chem. Centr.* 1873, 771; *J. B.* 1873, 33) untersucht worden. Die Versuche über die Absorption des Ammoniaks durch Wasser bestätigen die Ergebnisse von Roscoe und Dittmar (S. 467); die um 1/10 diejenigen von Carius (*Ann. Pharm.* 99, 129; *J. B.* 1856, 309) übertreffen. Der Löslichkeitscoëfficient für Kalilauge ist um so geringer als derjenige des reinen Wassers, je concentrirter die Kalilösung ist. Bei 16° und 760 mm Druck absorbiren 100 cbcm Wasser 60 g Ammoniak, während 100 cbcm einer Lösung von 24·25 Proc. wasserfreiem Kali nur 30 g und einer gesättigten Kalilösung nur 1 g Ammoniak absorbiren. Die Natronlösungen haben denselben Absorptionscoëfficienten wie gleich concentrirte Kalilösungen. Lösungen von Natriumnitrat und von Ammoniumnitrat absorbiren genau so viel Ammoniak wie Wasser, obgleich das trockne Natriumnitrat kein Ammoniak absorbirt, dagegen das Ammoniumnitrat davon sehr beträchtliche Mengen aufnimmt. Eine Lösung von Kaliumnitrat absorbirt mehr Ammoniak als Wasser; der durch freiwillige Verdunstung erhaltene Rückstand ist aber ammoniakfrei, die Absorption unter verschiedenem Druck gehorcht fast genau dem Dalton'schen Gesetz und giebt die gleiche Wärmeentwicklung wie durch Wasser, wonach eine zersetzende Wirkung des Ammoniaks auf das gelöste Salz nicht anzunehmen ist. — Der Unterschied zwischen dem Löslichkeitscoëfficienten des Ammoniaks im Wasser und in mehreren weniger concentrirten Lösungen eines und desselben Salzes ist proportional dem Gewichte des in einem bestimmten, vor der Absorption gemessenen, Volum enthaltenen Salzes. Dieses Gesetz kann für sehr concentrirte Lösungen, z. B. des Kalis und Natrons, Ausnahmen erleiden, aber es gilt für alle diejenigen, deren Siedepunct 110° nicht übersteigt.

Die *Absorption des Chlorwasserstoffs durch Wasser* ist untersucht worden von H. E. Roscoe und W. Dittmar (*Ann. Pharm.* 1859, 112, 328; *J. B.* 1859, 102). In den nachstehenden Tabellen bedeutet P den Partialdruck des Chlorwasserstoffs in Metern Quecksilberhöhe (den Druck des feuchten Gases minus der Spannkraft des Wasserdampfs bei der betreffenden Temperatur), G das Gewicht des Chlorwasserstoffs in Grammen, welches von 1 g Wasser absorbirt wird. Die erste Tabelle gilt für 0°; für die zweite Tabelle ist P durchgehends = 0·76 m Quecksilberdruck:

Absorption des Chlorwasserstoffs durch Wasser.

P	G	P	G	P	G	P	G
0·06	0·613	0·25	0·724	0·60	0·800	1·00	0·856
0·10	0·657	0·30	0·738	0·70	0·817	1·10	0·869
0·15	0·686	0·40	0·763	0·80	0·831	1·20	0·882
0·20	0·707	0·50	0·782	0·90	0·844	1·30	0·895

t	G	t	G	t	G	t	G
0	0·825	16	0·742	32	0·665	48	0·603
4	0·804	20	0·721	36	0·649	52	0·589
8	0·783	24	0·700	40	0·633	56	0·575
12	0·762	28	0·682	44	0·618	60	0·561

In einer Abhandlung über die *Constitution der gelösten Wasserstoffsäuren* und über die umgekehrten Reactionen, welche dieselben ausüben, schließt Berthelot

(*Compt. rend.* 1873, 76, 741; *Bull. soc. chim.* [2] 19, 385; *J. B.* 1873, 40) aus der mit der Wassermenge fortschreitenden Zunahme der Verdünnungswärme sowie aus der Tension der wasserfreien Wasserstoffsäuren in ihren Lösungen unter gleichzeitiger Berücksichtigung des chemischen Verhaltens der letzteren, daß nur in den verdünnten Lösungen der Wasserstoffsäuren bestimmte und beständige Hydrate existiren, während die conc. Lösungen zu gleicher Zeit Hydrate im Zustande der Dissociation und eine gewisse Menge Anhydrid enthalten. Hieraus seien auch die umgekehrten Wirkungen, welche durch verdünnte und conc. Wasserstoffsäuren hervorgebracht werden, zu erklären. Die Anhydride besäßen gewisse Wirkungen, welche den Hydraten fremd seien, z. B. der Angriff des Schwefelantimons, die Hydrogenisirung organischer Verbindungen des Schwefels, der schwefligen Säure u. s. w.; während die Hydrate der Säuren diese Wirkung nicht besässen oder selbst zu den umgekehrten Reactionen führten. Die Umkehrung der Reaction entspreche immer derjenigen des thermischen Zeichens, weil die beständigen Säurehydrate bei den Reactionen um so viel Wärme weniger entwickelten als sich bei ihrer Bildung aus Wasser und wasserfreier Wasserstoffsäure entbunden habe. So habe für die Bildung der Jodwasserstoffsäure aus Jod und Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Wasser Alex. Naumann (*Deutsch. Ges. Ber.* 1869, 177; ausführl. *Ann. Pharm.* 1870, 151, 144; *J. B.* 1869, 104) die Grenze der erreichbaren Concentration der Jodwasserstofflösung durch aufmerksame Beobachtung festgestellt und es entspreche dieselbe der Formel $HJ + 7H^2O$ (ungefähr 25 Proc. HJ). Dem entsprechend fand Berthelot, daß conc. Jodwasserstoffsäure die schweflige Säure in Schwefelwasserstoff umsetzt, so lange ihre Concentration geringer ist, als der Formel $HJ + 7H^2O$ entspricht. — Berthelot schließt auch auf Hydrate von dem ungefähren Zusammensetzungsverhältniß $HCl + 8H^2O$; $HBr + 4H^2O$; $HJ + 4H^2O$. — J. Thomsen (*Deutsch. Ges. Ber.* 1873, 717; *J. B.* 1873, 41) versucht dagegen nachzuweisen, daß die Versuche von Berthelot über die Wärmeentwicklung der Chlorwasserstoffsäure beim Verdünnen mit Wasser höchst ungenau seien und sich für die Existenz eines Hydrates $ClH, 8H^2O$ durchaus keine Stütze in dem Verlauf der von Berthelot bestimmten Wärmeentwicklung nachweisen lasse.

Es ändert sich die Absorbirbarkeit eines Gases durch eine Flüssigkeit, wenn letztere durch Auflösen einer dritten Substanz ihre Beschaffenheit ändert, wie auch die nachfolgenden verschiedenartigen Beobachtungen lehren:

Daß Wasser aus *Gasmischungen* nicht in allen Fällen diejenigen Volume der einzelnen Gemengtheile absorbirt, welche dem *Partialdruck* derselben entsprechen, hat Roscoe (*Ann. Pharm.* 95, 357; *J. B.* 1855, 285) für Gemenge aus gleichen Volumen Chlor und Wasserstoff, sowie für Gemenge aus Chlor und dem doppelten bis vierfachen Volum Kohlensäure bei Temperaturen zwischen 13° und 78°, nachgewiesen. Bei Untersuchung des Verhaltens einiger Gemenge eines sehr leichtlöslichen Gases mit einem weniger löslichen fand W. M. Watts (*Ann. Pharm. Suppl.* 3, 227; *J. B.* 1864, 91), daß Wasser aus Gemengen von Ammoniak mit Luft und von schwefliger Säure mit Kohlensäure dieselben Mengen von Ammoniak und schwefliger Säure absorbirt, welche unter entsprechendem directem Druck gelöst werden. Auch Carius (*Ann. Pharm.* 99, 129; *J. B.* 1856, 310) hatte bei Ermittelung der Zusammensetzung von Gemengen aus Ammoniak und Wasserstoff in verschiedenen bekannten Verhältnissen nach der von Bunsen (*Ann. Pharm.* 1855, 93, 33; *J. B.* 1855, 756) angegebenen *absorptiometrischen Methode* — die sich darauf stützt, daß das von einer Flüssigkeit unter sonst gleichen Umständen absorbirte Volum eines Gases, wenn immer unter demselben Druck gemessen, dem Druck proportional ist, welchen dasselbe Gas in dem vorhandenen Raum ausübt — sehr genügende Resultate erhalten, wonach sich schließen läßt, daß auch bei dem Ammoniak die Menge des von Wasser absorbirten Gases unter sonst gleichen Umständen dem Druck proportional ist.

Nach den vorangegangenen Erörterungen findet aus einer bei einem gewissen Druck mit einem Gase gesättigten Flüssigkeit *Gasausscheidung*

statt, wenn der Druck des darüber stehenden Gases abnimmt, was auch bei der Berührung der Flüssigkeit mit einem anderen Gase der Fall ist. Die Ausscheidung wird beschleunigt durch die Gegenwart von Körpern, welche eine große Oberfläche haben. Mit irgend einer Gasart gesättigtes Wasser enthält nach längerem Stehen an der Luft nur die Bestandtheile der letzteren in den dem Absorptionscoëfficienten und dem Partialdruck jedes einzelnen entsprechenden Mengen. Durch Kochen einer Flüssigkeit werden in derselben enthaltene Gase mit den entweichenden Flüssigkeitsdämpfen ausgetrieben.

Aus zahlreichen Versuchen hatte G. van der Mensbrugghe (*Pogg.* 1872, 146, 623; *J. B.* 1872, 24) den Schluß ziehen zu müssen geglaubt, daß jedesmal, wenn eine Flüssigkeit von starker Oberflächenspannung, welche Gase gelöst enthält, in Berührung gesetzt wird mit einer Flüssigkeit von schwacher Spannung, eine mehr oder weniger deutliche Entwicklung der in der ersteren gelösten Gase stattfinde. Dagegen erweist D. Gernez (*Compt. rend.* 1873, 76, 89; *J. B.* 1873, 43), daß die *Gasentwicklung aus Lösungen* nicht mit der Hypothese der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten zu erklären sei.

Im Augenblick des *Erstarrens* einer Flüssigkeit, welche Gas gelöst enthält, wird das absorbirte Gas meistens vollständig frei. Wasser scheidet beim Gefrieren die in ihm enthaltene Luft in Blasen ab. Aus Silber, welches in geschmolzenem Zustande Sauerstoff absorbirte, entweicht dieser beim Erstarren des Metalls. Ausgenommen sind die Fälle, wo bei der Erstarrungstemperatur das aufgelöste Gas mit dem Lösungsmittel eine feste Verbindung nach festem Verhältniß bildet. So bildet Chlorwasser ohne Gasentwicklung Eis und Chlorhydrat $Cl^2, 10H^2O$, wässrige schweflige Säure Eis und Schwefeldioxydhydrat $SO^2, 10H^2O$.

Die *Absorption von Gasen durch Salzlösungen* ist von Fernet (*Compt. rend.* 46, 620; *J. B.* 1858, 35) untersucht worden. Im Allgemeinen setzt sich die Menge eines Gases, welche von einer Salzlösung absorbirt wird, aus zwei Theilen zusammen, deren einer dem Druck proportional ist, während der andere davon unabhängig und von dem Salzgehalt der Lösung bedingt ist. Der eigentliche Absorptionscoëfficient, welcher auf die Größe des ersten Theils Einfluß hat, scheint bei allen Salzlösungen kleiner zu sein, als bei reinem Wasser für dasselbe Gas. Der Theil der von der Flüssigkeit aufgenommenen Gasmenge, welcher dem Salzgehalt proportional ist und auf eigentlicher chemischer Verbindung beruht, kann die von der Flüssigkeit aufgenommene Gasmenge viel größer sein lassen, als die unter gleichen Umständen von reinem Wasser absorbirt ist. Die durch chemische Verbindung aufgenommene Gasmenge = 0 bei Chlornatriumlösung und Sauerstoffgas, Kohlensäuregas oder Stickgas, d. h. die ganze von Chlornatriumlösung aufgenommene Menge eines dieser Gase ist dem Drucke proportional. Bei einer Lösung von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron, Na^2HPO^4, oder einfach kohlensaurem Natron findet dasselbe nur gegen Stickgas statt; von Kohlensäure und anscheinend auch von Sauerstoffgas nehmen diese Salzlösungen außer einer von dem Druck abhängigen Menge noch eine dem Salzgehalte proportionale auf, nämlich

auf 1 Mol. Na^2HPO^4 1 Mol. CO^2 und auf 1 Mol. Na^2CO^3 1 Mol. CO^2, während sich für die Aufnahme von Sauerstoff ein bestimmtes Verhältniß nach Molekülen nicht nachweisen ließ. Das von der einen wie von der anderen Art von Salzlösungen aufgenommene Gas tritt im leeren Raum oder bei andauernder Einwirkung eines anderen Gases vollständig aus.

Die *Absorption der Kohlensäure durch Salzlösungen*, nämlich durch Lösungen der 3 Sulfate Alaun ($24H^2O$), $MgSO^4(7H^2O)$ und $ZnSO^4(7H^2O)$ ist von SETSCHENOW (*Deutsche Ges. Ber.* 1873, 1461) untersucht worden. Die Lösungen dieser Salze sind in absorptiometrischer Hinsicht äquivalent, wenn sie gleiche Procente Krystallisationswasser enthalten. Dieses Gesetz wurde durch Versuche an Lösungen verschiedener Concentration bestätigt, ferner an Lösungen, die gleiche Procente dieser Salze enthielten und zwar 10 Procent. Auf Grundlage des angeführten Gesetzes mußte man erwarten, daß bei Lösungen von gleichem Gehalt an Salzen die Magnesialösung am meisten die Absorption der Kohlensäure beschränken würde, dann das Zinksulfat und schließlich der Alaun. Ein zweites Gesetz wurde abgeleitet und folgenderweise formulirt: Bei Salzen von gleicher Structur und gleichem Krystallwassergehalt sind die chemischen Aequivalente zugleich die absorptiometrischen.

Nach Untersuchungen von J. Y. BUCHANAN (*Lond. R. Soc. Proc.* 1874, *No.* 150, 192) wird die *Kohlensäure* durch *Calciumsulfatlösungen* etwas mehr als durch Wasser, aber nach dem nämlichen Gesetz der Veränderlichkeit mit Temperatur und Druck absorbirt. *Magnesiumsulfatlösungen* unterscheiden sich wenig von Wasser bei geringer Zeitdauer der Einwirkung; bleiben dagegen Kohlensäure und Lösung beträchtlich lange in Berührung, so wird der Unterschied der Coëfficienten für Wasser und für Salzlösung sehr merklich, indem der letztere für höhere Drucke kleiner und für niedrige Drucke größer ist als derjenige für Wasser.

Aus Wasser, welches für eine gewisse Temperatur und einen bestimmten Druck mit einem Gas gesättigt ist, kann man letzteres häufig mindestens zum großen Theil durch Auflösen eines Salzes im Wasser oder durch Zusatz von Schwefelsäure austreiben. Geschmolzenes Silber absorbirt eine erhebliche Menge Sauerstoff aus der es berührenden atmosphärischen Luft; wird dann ein demjenigen des Silbers gleiches Gewicht geschmolzenes Gold hinzugegossen, so entweicht der absorbirte Sauerstoff unter Aufbrausen.

Wenn für sehr hohen Druck ein Gas, z. B. die Kohlensäure, in geringerem Grade absorbirt wird als man nach dem für niederen Druck geltenden HENRY-DALTON'schen Gesetz erwarten sollte, so mag dies darin seinen Grund haben, daß die ursprüngliche, die Absorbirbarkeit mitbedingende Beschaffenheit der Flüssigkeit um so mehr geändert wird, je mehr von einem Gase schon absorbirt ist.

Hinsichtlich der *Absorption von Gasen durch gelöste Oxydulsalze* hat BERTHELOT (*Ann. Pharm.* 140, 142; *J. B.* 1866, 150) folgende Beobachtungen gemacht: 1) Durch ammoniakalisches Kupferchlorür werden unmittelbar absorbirt: Sauerstoff, Kohlenoxyd, Acetylen, Aethylen, Allylen, Propylen (schwach); es wirkt jedoch nicht sofort auf Stickoxydgas. 2) Eine Lösung von schwefels. Eisenoxydul in Salmiak und Ammoniak absorbirt, wie bekannt, Sauerstoff und Stickoxyd sehr rasch; es wirkt dagegen nicht auf Acetylen, Allylen, Aethylen, Propylen oder Kohlenoxyd. 3) In Salmiak und Ammoniak gelöstes schwefels. Chromoxydul absorbirt Sauerstoff, Stickoxyd, Acetylen und Allylen, aber es wirkt nicht auf Kohlenoxyd, Aethylen und Propylen.

Die *Wärmeentwicklung* beim Lösen von Gasen in Flüssigkeiten wird um so größer sein, eine je bedeutendere Anziehung der Gasmoleküle zu den Flüssigkeitsmolekülen anzunehmen ist. So findet denn auch bei der Absorption der dem HENRY-DALTON'schen Gesetz bei gewöhnlicher Temperatur nicht folgenden Gase, wie z. B. Chlorwasserstoff, durch Wasser eine beträchtliche Wärmeentbindung statt.

Die *Wärmeentwicklung beim Lösen von Gasen in Wasser* ist neuerdings bestimmt worden von J. THOMSEN (*Deutsche Ges. Ber.* 1873, 710 u. 1533).

In der nachfolgenden Zusammenstellung sind die Werthe für das Molekül berechnet worden, d. h. für dasjenige Gewicht, welches der beigefügten Formel entspricht. Die zur Absorption des fraglichen Gases benutzte Wassermenge ist nach der Anzahl der Moleküle Wasser angegeben, welche für jedes Molekül des Gases in der resultirenden Lösung zugegen ist. Die Resultate beziehen sich auf eine Temperatur von etwa 18°.

Absorbirtes Gas.		Anzahl der Wassermoleküle.	Wärmeentwicklung.
Chlor	Cl^2	1000	+ 4870 cal
Schwefelwasserstoff	H^2S	900	+ 4750
Kohlensäure	CO^2	1500	+ 5880
Schweflige Säure	SO^2	250	+ 7690
Untersalpetersäure	NO^2	300	+ 7750
Ammoniak	H^3N	200	+ 8435
Chlorwasserstoff	HCl	300	+ 17310
Bromwasserstoff	HBr	400	+ 19940
Jodwasserstoff	HJ	500	+ 19210
Unterchlorige Säure	Cl^2O		+ 9440

Lösungen von Flüssigkeiten oder Flüssigkeitsmischungen.

Der Vorgang der Mischung von Flüssigkeiten läßt sich nach L. Dossios (*Vierteljahresschrift der Zürcherischen naturforschenden Gesellschaft* 13. *J. B.* 1867, 94) folgenderweise vorstellen: Man denke sich zwei Flüssigkeiten *A* und *B* über einander geschichtet, zunächst unter der Annahme, die Anziehung der Moleküle *A* zu den Molekülen *B* vermöge an und für sich die Anziehung der Moleküle *A* unter sich und der Moleküle *B* unter sich zu überwinden. Es werden sich dann in Folge der überwiegenden Anziehung der ungleichartigen Moleküle die beiden Flüssigkeiten vollständig vermischen, in welchem Mengenverhältniß dieselben auch vorhanden sind. Es sind also zwei Flüssigkeiten in jedem Verhältniß mischbar, wenn die Anziehung der ungleichartigen Moleküle die Anziehungen der gleichartigen zu überwinden vermag. Hierher gehören demnach die Mischungen von Wasser und Alkohol, von Alkohol und Aether u. s. w. Ist dagegen die Anziehung der Moleküle *A* zu den Molekülen *B* nicht im Stande, die Anziehung der Moleküle *A* zu *A* und *B* zu *B* zu überwinden, so würde durch die Anziehung allein eine Entfernung gleichartiger Moleküle von einander und eine Annäherung der ungleichartigen nicht stattfinden können, wenn nicht die Bewegungszustände der Moleküle hier in Mitwirkung kämen. Denkt man sich nämlich ein Molekül *A* an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten, so kann es vorkommen, daß seine Bewegung in die Richtung von *A* nach *B* fällt. Ist nun die Wirkung seiner Be-

wegung vermehrt um die Anziehung der Moleküle A zu den Molekülen B im Stande, die Anziehungen der Moleküle A unter sich und der Moleküle B unter sich zu überwinden, so entfernt sich das betreffende Molekül von A nach B. Ebenso geschieht es mit anderen Molekülen A. Diese in B befindlichen Moleküle A bewegen sich nun zwischen den Molekülen B. In ihrer Bewegung aber kommen wieder einzelne davon an die Grenze der beiden Flüssigkeitsschichten zurück und werden nun im Allgemeinen von den Molekülen A festgehalten. Es wird schließlich ein Punkt eintreten, wo ebensoviel Moleküle A nach B sich hinbewegen, als von B nach A zurückkommen, dann ist die Flüssigkeit B mit Molekülen A gesättigt. Auf dieselbe Weise wird die Flüssigkeit A mit Molekülen B sich sättigen. Die Flüssigkeiten sind also unter den vorausgesetzten Bedingungen nicht in jedem Verhältnisse mischbar. Zugleich ergiebt sich aus vorstehenden Betrachtungen, daß die *Löslichkeit* einer Flüssigkeit in einer anderen mit der lebendigen Kraft der Molekularbewegung, d. h. *mit der Temperatur zunehmen* muß. Denn da in dem vorausgesetzten Falle, daß die Anziehung der ungleichartigen Moleküle für sich kleiner ist als die Summe der Anziehungen der gleichartigen, die Bewegung der Moleküle die gegenseitige Löslichkeit der Flüssigkeiten bedingt, so muß mit der Ursache, mit der lebendigen Kraft der Molekularbewegung auch die Wirkung, die gegenseitige Löslichkeit zunehmen.

Tritt bei in jedem Verhältniß mischbaren Flüssigkeiten die überwiegende Anziehung der ungleichartigen Moleküle in Wirkung, so muß auch die durch Annäherung der ungleichartigen Moleküle entbundene Wärmemenge größer sein als die Summe der durch Entfernung der gleichartigen Moleküle gebundenen Wärmemengen. Mischen sich also zwei Flüssigkeiten in jedem Verhältniß, so muß Wärme frei werden, wie dies in der That der Fall ist beim Mischen von Wasser mit Alkohol, mit Glycerin, mit Schwefelsäure, mit Essigsäure u. s. w. Es liegt hierin auch die Erklärung dafür, daß für ein weiteres allmähliches Zumischen gleicher Mengen des einen Bestandtheils zu einer bestimmten Menge des anderen der Zuwachs der Wärmeentbindung allmählich abnimmt, wie sich dies z. B. bei successivem Zusatz von Wasser zu Säuren oder zu Alkohol von einer bestimmten Grenze ab zeigt. Es können nämlich um so weniger die Moleküle des fortwährend zugemischten Bestandtheils in die Nähe der Moleküle des anderen treten, je mehr diese schon von solchen Molekülen umgeben sind.

Das Nähere bezüglich der Wärmeentwicklungen beim Mischen von Flüssigkeiten findet sich in dem nachfolgenden Kapitel über „Lösungswärmen."

Lösungen fester Körper.

Die Lösung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit besteht in der gleichmäßigen Vertheilung der Moleküle desselben zwischen den Flüssigkeitsmolekülen. Der Vorgang des Lösens läßt sich nach L. Dossios (*Vierteljahresschrift der Zürcherischen naturforschenden Gesellschaft* 13; *J. B.* 1867, 94) folgenderweise vorstellen. Die Anziehung aa der Moleküle A eines festen Körpers unter sich ist so groß, daß sie durch die lebendige Kraft der Moleküle nicht überwunden wird. Bei der Vertheilung desselben zwischen den Molekülen B einer Flüssigkeit ist nun außer dieser Anziehung auch noch die Anziehung bb der Flüssigkeitsmoleküle unter sich zu überwinden. Würde nun die Anziehung a b der festen Moleküle A zu den Flüssigkeitsmolekülen B die Summe der Anziehungen aa und bb überwiegen, so würde jedenfalls die Anziehung a b durch die lebendige Kraft der Molekularbewegungen nicht überwunden werden können, da nicht einmal die kleinere Anziehung aa durch dieselbe überwunden wird, wie der feste Zustand des Körpers A bezeugt. Es könnte daher, wenn $ab > aa$ und ebenso wenn $ab = aa$ wäre, nur eine starre Verbindung von Molekülen A und B und keine Lösung entstehen. Es ist demnach bei Lösung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit $ab < aa$ und kann daher die Ueberwindung der stärkeren Anziehung a a nebst der Anziehung b b nur erfolgen unter Mitwirkung der Bewegungszustände der Moleküle. Bewegt sich nämlich ein Molekül A des festen Körpers in der Richtung des den festen Körper berührenden Lösungsmittels und ist die Wirkung der im Sinne der Trennung von den anderen Molekülen A wirkenden Bewegung, vermehrt um die Anziehung der Moleküle B zu den Molekülen A, im Stande die Anziehungen der Moleküle A unter sich und der Moleküle B unter sich zu überwinden, so entfernt sich das betreffende Molekül A nach B. Ebenso geschieht es mit anderen Molekülen A. Diese in B befindlichen Moleküle A bewegen sich nun zwischen den Molekülen B. In ihrer Bewegung aber kommen wieder einzelne davon an die Oberfläche des festen Körpers zurück und werden nun im Allgemeinen von den Molekülen A festgehalten. Es wird schließlich ein Punkt eintreten, wo eben so viel Moleküle A nach B sich hinbewegen, als von B nach A zurückkommen, dann ist die Flüssigkeit B mit Molekülen A gesättigt. Es entsteht eine bei der herrschenden Temperatur *gesättigte Lösung.* Ist eine hierzu unzureichende Menge des festen Körpers vorhanden, so wird er sich vollständig auflösen unter Bildung einer *ungesättigten Lösung.* Da die Entfernung der Moleküle A nach B nur unter Mitwirkung ihrer Bewegungszustände, also unter Verbrauch von lebendiger Kraft derselben erfolgt, so muß dieselbe von einer Wärmebindung begleitet sein. Es kann demnach die Lösung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit nur unter *Wärmebindung* statthaben. Beobachtet man beim Auflösen eines festen Körpers in einer Flüssigkeit eine

Temperaturerhöhung, so ist als sicher anzunehmen, daß außer einer Lösung noch andere chemische Vorgänge gleichzeitig stattfinden, welche eine bedeutendere Wärmeentbindung bedingen.

Dem entsprechend zeigt sich beim Auflösen eines festen Körpers, wie er sich unter den bei der Lösung sonst obwaltenden Umständen insbesondere bei der herrschenden Temperatur aus gesättigter Lösung durch allmähliche Entziehung des Lösungsmittels oder durch Abkühlung auch ausscheidet, eine Temperaturerniedrigung. Z. B. aus einer conc. wässrigen Lösung von Kalihydrat krystallisirt beim Abkühlen eine Verbindung von einem Molekül Kaliumhydroxyd mit zwei Molekülen Wasser $KOH, 2H^2O$, welche sich im Wasser unter starker Erkältung löst. Dagegen bringt das Kaliumhydroxyd KOH beim Lösen beträchtliche Erwärmung hervor. Man nimmt demgemäß an, daß unter gewöhnlichen Verhältnissen eine Kalihydratlösung die Molekülverbindung $KOH,2H^2O$ in Lösung enthält, welche unter gleichen Verhältnissen aus gesättigter Lösung auch auskrystallisirt und sich in Uebereinstimmung mit dem abgeleiteten allgemeingiltigen theoretischen Ergebniß unter Wärmebindung löst, und daß ferner die Erwärmung beim Auflösen von Kaliumhydroxyd KOH ihren Grund hat in der überwiegenden Wärmeentbindung bei der Vereinigung von KOH mit $2H^2O$ zu der Molekülverbindung $KOH,2H^2O$.

Der früher üblichen Erklärungsweise, wonach die Wärmebindung beim Lösen von Salzen durch die latente Schmelzwärme der in Lösung, also in den flüssigen Aggregatzustand übergehenden Körper hervorgerufen, die Lösung selbst aber durch das Ueberwiegen der Anziehung von Wasser zu Salz über diejenige von Wasser zu Wasser und von Salz zu Salz, also unter Wärmeentbindung zu Stande kommen soll, widersprechen zahlreiche Thatsachen. Nach ihr wäre nämlich die Gesammtwärmeentwicklung gleich der erwähnten Wärmeentbindung weniger der latenten Schmelzwärme. Nun ist aber die bei der Lösung eines Salzes in Wasser gebunden werdende Wärmemenge öfters größer als die Schmelzwärme des Salzes selbst. Bei dem Schmelzen von 1 Gewichtstheil salpetersaurem Kali für sich werden 49 Wärmeeinheiten gebunden, aber bei dem Lösen derselben Menge des Salzes in dem 20-fachen Gewichte Wasser von 20° werden 81 Wärmeeinheiten gebunden.

Bei dieser Gelegenheit sei darauf hingewiesen, daß eine Temperaturerhöhung beim Lösen auch schon deßhalb nicht nothwendig eine Wärmeentbindung durch den Vorgang des Lösens an sich erweist, weil die häufig beobachtete geringere Wärmecapacität der entstehenden Lösung im Vergleich zu der Wärmecapacität der Bestandtheile für sich eine Wärmeentbindung bedingt. Der Einfluß dieses Umstands muß bei Ermittelung der wirklich durch das Lösen an sich hervorgerufenen Wärmeentwicklung in Rechnung gezogen werden. (Vergl. die betreffenden näheren Ausführungen unter Wärmeentwicklung bei Flüssigkeitsmischungen und die Beobachtungen über spec. Wärme von Lösungen.)

Zugleich ersieht man, daß die *Löslichkeit auch eines festen Körpers* mit der lebendigen Kraft der Molekularbewegung, d. h. *mit steigender Temperatur wachsen* muß. Dieses ist auch im Allgemeinen der Fall, wenn auch die Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur für verschiedene zu lösende Körper oder verschiedene Lösungsmittel sehr ungleich ist. Bei einigen Salzen ist die Löslichkeitszunahme der Temperatursteigerung genau proportional, bei den meisten wächst die Löslichkeit viel rascher als die Temperatur zunimmt. 100 Th. Wasser lösen z. B.

			Unterschied.
von Chlorkalium bei	0°	29·23	
" " "	20	34·70	5·47
" " "	40	40·18	5·48
" " "	60	45·66	5·48
von salpetersaurem Kali bei .	0	13·32	
" " " " .	20	31·70	18·38
" " " " .	40	63·97	32·27
" " " " .	60	110·33	46·36

Für die Löslichkeit eines Salzes, d. h. für die von 100 Th. Wasser höchstens aufnehmbare Menge des Salzes, erhält man, wenn die Zunahme der Löslichkeit der Zunahme der Temperatur genau proportional ist, den Ausdruck $L = A + B \, . \, t$, wo L die Löslichkeit bei der Temperatur t^0, A die Löslichkeit bei 0^0, B die Zunahme der Löslichkeit für je 1^0 Temperaturerhöhung bedeutet. Es lösen 100 Wasser bei t^0:

von schwefelsaurem Kali . . $L = 8{\cdot}36 + 0{\cdot}1741 \, t$,
„ Chlorkalium . . . . . $L = 29{\cdot}23 + 0{\cdot}2738 \, t$,
„ wasserfreiem Chlorbaryum $L = 32{\cdot}62 + 0{\cdot}2711 \, t$.

Die Löslichkeit der Salze, bei welchen die Löslichkeitszunahme der Steigerung der Temperatur nicht genau proportional ist, läßt sich durch einen empirischen Ausdruck von der Form $L = A + B \, . \, t + C \, . \, t^2 + D \, . \, t^3$ darstellen. Es werden z. B. von 100 Th. Wasser bei t^0 gelöst: von salpetersaurem Kali: $L = 13{\cdot}32 + 0{\cdot}5738 \, t + 0{\cdot}017168 \, t^2 + 0{\cdot}0000035977 \, t^3$; von salpetersaurem Baryt: $L = 5{\cdot}00 + 0{\cdot}17179 \, t + 0{\cdot}0017406 \, t^2 - 0{\cdot}00000550035 \, t^3$.

Fällt der *Schmelzpunkt* eines festen Körpers *innerhalb der Lösungstemperaturen*, so zeigt sich bei der Temperatur der Aggregatzustandsänderung des Körpers für sich keine sprungweise Aenderung der Löslichkeit. Für *Wallrath, Paraffin,* mehrere feste *fette Säuren,* welche noch unter dem Siedepunkte des Weingeist schmelzen, ist die Löslichkeit unter und über dem Schmelzpunkte eine sich stetig ändernde, und scheint sonach das Flüssigwerden an sich die Löslichkeit einer Substanz nicht zu vergrößern.

Für die Fälle der *Löslichkeitsabnahme mit steigender Temperatur* hat man auf zahlreiche Thatsachen (vergl. S. 480 und bei „Dissociation von Flüssigkeiten“) gestützt angenommen, daß bei höherer Temperatur nicht mehr derselbe Körper in Lösung ist, wie bei niedrigerer, sondern bei niedrigerer ein Hydrat und bei höherer ein wasserärmeres Hydrat oder die wasserfreie Substanz. Man kann sich über den Grund der auf der Bildung verschiedener Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen beruhenden scheinbaren Unregelmäßigkeiten, welche sich auch auf die Wärmewirkungen beim Lösen erstrecken, folgende nähere Vorstellung machen, die zugleich über die *Ausscheidung fester Körper* beim Abkühlen gesättigter Lösungen Rechenschaft giebt.

Die Lösung eines festen Körpers ist ein Aggregat von Molekülen eines an sich festen und eines flüssigen Körpers bei so hoher Temperatur, daß die Moleküle nicht an ihren Nachbarmolekülen festhängen, sondern sämmtlich sich bewegen können. Durch das Abkühlen einer solchen, und zwar einer gesättigten, Lösung nimmt die lebendige Kraft der Molekularbewegung, die Bedingung der Lösung ab, es folgen Moleküle des festen Körpers der gegenseitigen Anziehung, derselbe krystallisirt theilweise aus. So scheidet sich aus einer bei einer bestimmten Temperatur gesättigten Kalisalpeterlösung beim Abkühlen Kalinitrat KNO^3 in Krystallen ab, indem stets eine bei der nun hergestellten Temperatur gesättigte Lösung hinterbleibt. Es kommt aber auch die gegenseitige Anziehung der Moleküle des festen zu den benachbarten Molekülen des flüssigen Körpers in Betracht. Ist nun die lebendige Kraft der Molekularbewegungen nicht mehr so groß, um diese Anziehungen überwinden

zu können, so verbinden sich ungleichartige Moleküle zu einer Molekülverbindung nach festen Verhältnissen. Die Moleküle dieser Molekülverbindung äußern wiederum andere Anziehungen als die Moleküle des festen Körpers für sich. Sie können deßhalb entweder in Lösung bleiben oder bei überwiegender gegenseitiger Anziehung sich in krystallinischem Zustande abscheiden. So scheidet eine gesättigte Kochsalzlösung bei gewöhnlicher Temperatur wasserfreies Natriumchlorid NaCl in Krystallen aus, während aus einer auf -5^0 abgekühlten Lösung eine Molekülverbindung von Natriumchlorid mit Wasser $NaCl,2H^2O$ auskrystallisirt. Es kann auch der Fall eintreten, daß die Moleküle einer so gebildeten Molekülverbindung bei weiterem Abkühlen noch mehr Flüssigkeitsmoleküle anziehen und mit sich vereinigen, wodurch z. B. Verbindungen mit verschiedenen Mengen von Krystallwasser entstehen. So erhielt man aus einer reinen neutralen Lösung von Nickelsulfat bei 15 bis 20^0 rhombische Krystalle der Verbindung $Ni^2(SO^4)^2, 14H^2O$, bei 30 bis 40^0 quadratische Krystalle der Verbindung $Ni^2(SO^4)^2; 12H^2O$ und bei 50 bis 70^0 monoklinometrische Krystalle von derselben Zusammensetzung nach Marignac (*J. B.* 1855, 411).. So scheidet eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul bei Temperaturen gegen 100^0 Krystalle ab, welche nach festem Verhältnisse auf 1 Molekül wasserfreies schwefelsaures Manganoxydul, $Mn^2(SO^4)^2$ 6 Moleküle Wasser enthalten; bei niedrigerer Temperatur, bei 20 bis 40^0, monoklinische Krystalle, welche auf 1 Molekül wasserfreies schwefelsaures Manganoxydul 8 Moleküle Wasser enthalten; bei 7 bis 20^0 triklinische Krystalle in der Form des Kupfervitriols, in welchem sich auf 1 Molekül wasserfreies Salz 10 Moleküle Wasser finden; und endlich unter 6^0 monoklinische Krystalle von der Form des Eisenvitriols, welche auf 1 Molekül wasserfreies Salz 14 Moleküle Wasser enthalten.

Erhitzt man Lösungen krystallwasserhaltiger Moleküle, so spalten diese zusammengesetzteren Moleküle sich wieder, sobald die lebendige Kraft der Bewegungen der in ihnen enthaltenen einfacheren Moleküle die gegenseitige Anziehung zu überwinden vermag. Diese Spaltung erfolgt nicht auf einmal, so daß bei einer gewissen Temperatur sämmtliche Moleküle des festen Körpers mit Krystallwasser verbunden sind und bei der nächst höheren sämmtliche krystallwasserfrei werden; sondern zunächst werden nur diejenigen Moleküle sich spalten, welche das Maximum der lebendigen Kraft, wobei ihre Verbindung gerade noch bestehen kann, schon überschritten. Die dadurch entstehenden krystallwasserfreien beziehungsweise krystallwasserärmeren Moleküle werden sich wieder bei Abnahme ihrer lebendigen Kraft mit Wasser verbinden. Für jede Temperatur tritt der Gleichgewichtspunkt ein, wenn durchschnittlich in der Zeiteinheit sich eben so viel Moleküle mit Wasser zu einer Molekülverbindung nach festen Verhältnissen vereinigen als getrennt werden. Je größer die lebendige Kraft, je höher die Temperatur ist, desto mehr ist die Anziehung überwunden. Es ergiebt sich also eine allmähliche Entwässerung, woraus folgt, daß auch die durch sie bewirkte Löslichkeitsänderung nicht sprungsweise, sondern allmählich stattfinden muß. So

z. B. fängt in einer Glaubersalzlösung die Spaltung der krystallwasserhältigen Moleküle bei etwa 33° an und von diesem Punkt nimmt auch die Löslichkeit allmählich ab. — Die theoretischen Betrachtungen vorstehender Darlegung stammen von Dossios (*Vierteljahrsschrift der Zürcherischen naturforschenden Gesellschaft*, 13, 1 bis 21, oder auch Alex. Naumann's *Thermochemie* 1869, 104).

Das *Fortbestehen von Molekülverbindungen*, insbesondere *von krystallwasserhaltigen Salzen in Lösung* und die Abhängigkeit der Lösungswärme von dem Krystallwassergehalt erhellt des Näheren aus nachstehenden von L. Pfaundler (*Wien. Akad. Ber.* 1871 (2. Abthl.), 64, 240; *Deutsche Ges. Ber.* 1871, 773; *J. B.* 1871, 118) beobachteten

Wärmewirkungen beim Auflösen von Natriumphosphat bei verschiedenem Gehalt an Krystallwasser und in wasserfreiem Zustand:

Formel und Molekulargewichte der gelösten Substanz.	Angewandte im Verhältniß der Molekulargewichte stehende Mengen.	Angewandte Wassermenge, so daß stets dieselbe Lösung von derselben Zusammensetzung sich ergab.	Wärmeentwicklung.
$Na^2HPO^4, 12H^2O$ 358·8	16·35 g	285·00 g	— 1024·98 cal.
$Na^2HPO^4, 7H^2O$ *) 268·8	15·25	289·10	— 516·22
Na^2HPO^4 **) 142·8	6·51	294·84	+ 249·88

*) Durch so lange fortgesetztes Erhitzen der ersten Verbindung $Na^2HPO^4,12H^2O$ erhalten, bis Salz von dem entsprechenden Wassergehalt zurückblieb.

**) Durch mehrtägiges Erhitzen des ersten Salzes auf 100° erhalten.

Demgemäß finden folgende Wärmewirkungen statt:

		Gesammtwärmeentwicklung.
beim Auflösen von 1 Mol. $Na^2HPO^4,12H^2O$	= 358·8 Gewichtsthl.	— 22496 cal.
„ „ „ 1 „ $Na^2HPO^4,7H^2O$	= 268·8 „	— 11328
„ „ „ 1 „ Na^2HPO^4	= 142·8 „	+ 5481.

Die größte Wärmebindung findet also statt beim Auflösen der Molekülverbindung Na^2HPO^4, $12H^2O$, welche unter gewöhnlichen Verhältnissen aus wässrigen Lösungen erhalten wird, und ist dieselbe daher in wässrigen Lösungen vorauszusetzen. Der Wärmebindung beim Lösen eines Moleküls Na^2HPO^4, $12H^2O$ wirkt beim Lösen von Na^2HPO^4, $7H^2O$ entgegen die Wärmeentbindung bei Zutritt von weiteren $5H^2O$ zu Na^2PO^4, $7H^2O$, und beim Lösen von Na^2HPO^1 die Wärmeentbindung bei Aufnahme von $12H^2O$, welche ihrem Betrag nach die Wärmebindung bei Auflösung des entstehenden Na^2HPO^4, $12H^2O$ überwiegt, so daß sich im Ganzen eine positve Wärmeentwicklung kundgiebt.

Gemäß den in nächstvorstehender Tabelle mitgetheilten Versuchswerthen finden folgende Wärmewirkungen statt:

		Gesammtwärmeentwicklung
beim Auflösen von 1 Mol. $Na^2HPO^4,12H^2O$	= 358·0 Gewichtsthl.	— 22441 cal.
„ „ „ 1 „ $Na^2HPO^4,7H^2O$	= 268·0 „	— 11293
„ „ „ 1 „ Na^2HPO^4	= 142·0 „	+ 5451

Nach den eben angedeuteten Gesichtspunkten leiten sich hieraus folgende weitere Werthe ab für die Wärmewirkungen bei der durch die nachstehenden Gleichungen veranschaulichten Bildung der Molekülverbindungen zwischen Natriumphosphat und Wasser, welche einerseits bezogen sind auf die durch die Umsetzungsgleichungen gegebenen Mengen, andererseits auf die Verbindung mit der Gewichtseinheit Wasser bei den durch die Umsetzungsgleichungen ausgedrückten Vorgängen:

Chemischer Vorgang.	*Wärmeentwicklung,* bezogen auf die durch die Umsetzungsgleichung gegebenen Mengen.	*Wärmeentwicklung,* bezogen auf die Verbindung mit der Gewichtseinheit Wasser.
$Na^2HPO^4 + 12H^2O = Na^2HPO^4,12H^2O$	22441 + 5451 = 27892 cal.	$\frac{27892}{12 \cdot 18} = 129$ cal.
$Na^2HPO^4 + 7H^2O = Na^2HPO^4,7H^2O$	11293 + 5451 = 16744	$\frac{16744}{7 \cdot 18} = 133$
$Na^2HPO^4,7H^2O + 5H^2O = Na^2HPO^4,12H^2O$	22441 − 11293 = 11148	$\frac{11148}{5 \cdot 18} = 124$

In gleichem Sinne wie die vorhin aufgeführten Wärmewirkungen beim Auflösen des Natriumphosphats mit verschiedenem Gehalt an Krystallwasser und in wasserfreiem Zustand sprechen folgende Beobachtungen an verschiedenen Sulfaten für das Bestehen in Lösung derjenigen Molekülverbindungen, welche sich bei unzureichender Menge des Lösungsmittels unter den sonst herrschenden Umständen, insbesondere bei der gegebenen Temperatur auch aus ihren Lösungen ausscheiden.

Wärmeentwicklung beim Lösen der durch die beistehenden Molekularformeln oder halbirten Molekularformeln ausgedrückten Mengen von Sulfaten, wasserfrei und mit verschiedenem) Wassergehalt.* Favre u. Valson (*Compt. rend.* 1871, 73, 1144; *J. B.* 1872, 74).

Sulfat.	Wasserfrei.	Mit $1H^2O$.	Mit $3H^2O$.	Mit $5H^2O$.	Mit $7H^2O$.	Mit $10H^2O$.
$MgSO^4$	20304 cal.	10986 cal.	—	−2388 cal.	−3720 cal.	—
$ZnSO^4$	18578	9624	—	−2332	−4148	—
$CuSO^4$	16298	9468	—	−2432	−4260	—
$\frac{Mn^2(SO^4)^2}{2}$	14170	8432	—	+ 470	—	—
$\frac{Fe^2(SO^4)^2}{2}$	—	—	—	—	− 4364	—
$\frac{Ni^2(SO^4)^2}{2}$	—	—	—	—	− 3888	—
$\frac{Co^2(SO^4)^2}{2}$	—	—	—	—	− 3360	—
$CdSO^4$	10688	6020	3062 cal.	—	—	—
Na^2SO^4	708	—	—	—	—	−18600 cal.
$(NH^4)^2H^2SO^4$	− 1950	—	—	—	—	—
K^2SO^4	− 6340	—	—	—	—	—

*) Siehe Note auf folgender Seite.

Neben den naheliegenden Folgerungen aus vorhergehender Tabelle, welche mit den obigen Schlüssen aus den Lösungswärmen des Natriumphosphats in wasserfreiem Zustand und mit verschiedenem Krystallwassergehalt vollkommen übereinstimmen, ist noch besonders lehrreich eine Vergleichung der Wärmeentwicklungen beim Lösen der Sulfate des Kaliums und des Natriums. Das wasserfrei krystallisirende und als wasserfrei in Lösung vorauszusetzende Kaliumsulfat K^2SO^4 löst sich unter Wärmebindung, während beim Lösen des wasserfreien Natriumsulfats Na^2SO^4 eine Wärmeentbindung statt hat in Folge der Aufnahme von $10H^2O$, womit das Natriumsulfat unter gewöhnlichen Verhältnissen krystallisirt und in Lösung vorauszusetzen ist, als $Na^2SO^4, 10H^2O$, welche Molekülverbindung nun ihrerseits beim Lösen eine Wärmebindung verursacht. *Da sonach ganz allgemein die größte Wärmebindung beim Auflösen derjenigen Molekülverbindung statt hat, welche unter möglichst gleichen Verhältnissen auch aus den Lösungen erhalten wird, so ist dieselbe als auch in der Lösung bestehend vorauszusetzen.*

Dem vorstehenden, auf in neuester Zeit untersuchte Wärmewirkungen sich stützenden Beweisen für das Fortbestehen von Molekülverbindungen in Lösungen seien noch folgende für den besagten Nachweis schon länger verwerthete Erscheinungen beigefügt:

Die Molekülverbindung des Kobaltchlorürs mit Wasser $Co^2Cl^4,12H^2O$ ist roth; das wasserfreie Kobaltchlorür bildet blaßblaue Krystalle, welche schon an der Luft unter Wasseraufnahme roth werden. Die rothe Lösung von Kobaltchlorür, in welcher man schon gemäß der Färbung die Molekülverbindung desselben mit Wasser voraussetzen darf, wird blau unter Umständen, die eine Wasserentziehung bedingen können, wie durch Versetzen mit concentrirter Salzsäure oder durch Zusatz von Alkohol und Erwärmen.

Durch Erwärmen auf nur 33° zerfällt die Molekülverbindung Glaubersalz $Na^2SO^4, 10H^2O$ für sich in eine gesättigte Lösung und wasserfreies Salz. Dem entsprechend findet das Löslichkeitsmaximum des Natriumsulfats bei 33° seine Erklärung in der Annahme, daß von dieser Temperatur aufwärts von zunehmenden Bruchtheilen der leichtlöslichen Molekülverbindung sich Wasser abspaltet. In gleicher Weise erklärt man die Löslichkeitsabnahme mit der Temperatur auch bei anderen Körpern durch eine mit der Temperatur wachsende Zersetzung in schwerer lösliche Producte. Die *Löslichkeit* eines mit der Temperatur sich nicht chemisch verändernden Körpers muß *mit steigender Temperatur* sonst stets *wachsen*, da ja die dabei wesentlich mitwirkende lebendige Kraft seiner Moleküle fortwährend größer wird. Die allmähliche Abnahme der Löslichkeit durch Spaltung der Molekülverbindung ergibt sich daher, daß auch diese Spaltung nur eine allmähliche ist, indem die Temperatur nur den mittleren Bewegungszustand ausdrückt, um den die einzelnen Moleküle nach oben wie nach unten schwanken. Es wird daher bei der eigentlichen Zersetzungstemperatur der Molekülverbindung, die z. B. für das Glaubersalz jedenfalls höher als 33° liegt, nur gerade die Hälfte (vergl. S. 238) der

*) Die theilweise Entwässerung der durch Krystallisation erhaltenen Molekülverbindungen von höherem Wassergehalt geschah durch Erwärmen oder durch Einwirkung von Alkohol und die Producte waren stets analysirt worden.

Molekülverbindung gespalten sein und die Zersetzung erst weit oberhalb der Zersetzungstemperatur vollendet sein, wenn bei der herrschenden Temratur keine Moleküle mehr in ihrer lebendigen Kraft unter die Zersetzungstemperatur herabragen, gleich wie die Spaltung schon weit unterhalb der Zersetzungstemperatur diejenigen Moleküle betrifft, welche bei der herrschenden Temperatur in ihren Bewegungszuständen die Zersetzungstemperatur überschreiten.

Auch Verbindungen von unter sich gleichartigen Molekülen können in Lösungen fortbestehen. Der Umstand, daß amorphe *arsenige Säure* beim Krystallisiren aus salzsaurer Lösung Licht entwickelt, krystallinische arsenige Säure dagegen aus salzsaurer Lösung ohne Lichtentwicklung krystallisirt, deutet darauf hin, daß die Verschiedenheit der Gruppirung von gleichartigen Molekülen As^2O^3 zu amorpher und zu krystallinischer arseniger Säure auch in Lösung noch fortdauert. Es wird diese Annahme auch unumgänglich zur Erklärung der größeren Löslichkeit *der amorphen Modification* im Vergleich mit derjenigen der krystallisirten Form. So löst sich nach L. A. Buchner (*N. Rep. Pharm.* 1873, **22**, 265) 1 Th. krystallisirter arseniger Säure in ungefähr 355 Th. Wasser von 15° bei eintägiger Berührung, 1 Th. amorpher Säure braucht bei gleicher Behandlung nahezu 108 Th. Wasser zur Lösung; 1 Th. krystallisirter Säure ist gelöst in ungefähr 46 Th. Wasser, wenn die Lösung in der Siedehitze bereitet und dann 24 Stunden lang einer Temperatur von 15° überlassen wurde, 1 Thl. der amorphen Säure bleibt auf dieselbe Weise behandelt in nahezu 30 Th. Wasser gelöst.

Ueberhaupt ist bis jetzt auch für Lösungen das isolirte Bestehen der kleinstdenkbaren Moleküle der Verbindungen ungleichartiger Moleküle durchaus nicht bewiesen. Man hat im Gegentheil mehrfach Anhaltspunkte, welche zu dem Schlusse leiten, daß auch in Lösung, wenigstens in vielen Fällen, eine größere Zahl von Molekülen der Molekülverbindungen ein inniger geschlossenes Ganzes bilden, daß die in Lösung befindliche und sich einheitlich bewegende geringste Menge einer Molekülverbindung ein Vielfaches der geringsten chemisch denkbaren Menge derselben darstellt. Aus einer normal gesättigten Lösung von Bittersalz entstehen beim Abkühlen rhombische Krystalle $MgSO^4,7H^2O$. Aus einer übersättigten Bittersalzlösung bilden sich nach H. Kopp (*Ann. Pharm.* 125, 369; *J. B.* 1863, 192) monoklinische Krystalle ebenfalls von der Zusammensetzung $MgSO^4,7H^2O$, welche beim Herausnehmen aus der Lösung trüb werden. Es möchte nun diese Verschiedenheit der beiden Molekülverbindungen $MgSO^4,7H^2O$ sich ungezwungener erklären durch die Annahme einer auch in Lösung fortbestehenden verschiedenen Gruppirung identischer Grundmoleküle $MgSO^4,7H^2O$ zu complicirteren Molekülen, als durch die Voraussetzung, daß durch eine verschiedene Anordnung von $MgSO^4$ und $7H^2O$ die Verschiedenheit schon in dem Molekül $MgSO^4,7H^2O$ begründet sei. Das gewöhnliche wasserhaltige Manganchlorür $Mn^2Cl^4,8H^2O$ ist nach Marignac (*Compt. rend.* 45, 650; *J. B.* 1857, 207) schwerer löslich als das damit dimorphe, in einer durch Eindampfen in der Hitze übersättigten Lösung sich zwischen 0 und 6° bildende, der nämlichen Formel $Mn^2Cl^4,8H^2O$, welches an der Luft bald durch seine ganze Masse hindurch undurchsichtig wird. Will man auch hier die Grundmoleküle $Mn^2Cl^4,8H^2O$ als identisch annehmen, so ist die beobachtete, auch in Lösung sich geltend machende Verschiedenheit zurückzuführen auf eine verschiedene Gruppirung der nämlichen Grundmoleküle zu zusammengesetzteren Molekülen, deren nächste Bestandtheile sonach

unter sich gleichartige Moleküle $Mn^2Cl^4, 8H^2O$ einer Molekülverbindung verschiedenartiger Moleküle Mn^2Cl^4 und H^2O wären.

Eine mit Chlornatriumlösung gefüllte, über 2 Meter lange Röhre, welche in verticaler Stellung während mehr als 4 Monaten sich selbst überlassen blieb, ergab LIEBEN (*Ann. Pharm.* 101, 77; *J. B.* 1857, 67) noch *in den verschiedenen Schichten einen gleichen Gehalt* an Chlornatrium. Nach den herrschenden Vorstellungen über Molekularbewegung bei Flüssigkeiten (vergl. S. 12) läßt sich ein anderes Verhalten nicht erwarten.

Die *Vertheilung eines Körpers zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln* ist nach BERTHELOT und JUNGFLEISCH (*Ann. chim. phys.* 1872, [4] 26, 396; *J. B.* 1872, 24) unabhängig von dem Volumverhältniß der beiden Lösungsmittel, hängt aber ab von der Concentration und von der Temperatur. BERTHELOT und JUNGFLEISCH weisen dieß nach durch Mittheilung der Zahlenwerthe ihrer Versuche mit Bernsteinsäure, Wasser und Aether; Benzoësäure, Wasser und Aether; Oxalsäure, Wasser und Aether; Aepfelsäure, Wasser und Aether; Essigsäure, Wasser und Aether; Ammoniak, Aether und Wasser; Brom, Wasser und Schwefelkohlenstoff; Jod, Wasser und Schwefelkohlenstoff. BERTHELOT (*Ann. chim. phys.* [4] 26, 408; *J. B.* 1872, 25) erwähnt, daß, so lange es sich nur um verdünnte Lösungen handelt, zwei gleichzeitig vorhandene Körper sich zwischen Lösungsmitteln ebenso vertheilen, wie wenn jeder allein vorhanden wäre.

Uebersättigte Lösungen.

Die sogenannten übersättigten Lösungen enthalten mehr Salz aufgelöst als für die stattfindende Temperatur zu erwarten ist und scheiden den Ueberschuß an Salz unter bestimmten Umständen, wie z. B. Schütteln an der Luft oder Berührung mit einem Salzkrystall plötzlich aus.

Hinsichtlich der Uebersättigung und Lösung ist LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Compt. rend.* 68, 1052 u. 1329; *J. B.* 1869, 55) der Meinung, daß die Löslichkeit aller Modificationen einer Substanz, und besonders auch des Natriumsulfats in gleicher Weise normal sei. Dieselbe bestimme sich durch die Menge, welche das Lösungsmittel unter bestimmten physikalischen Bedingungen (Temperatur, Druck u. s. w.) bei Gegenwart eines Ueberschusses des Körpers, und dieses allein, aufnehme.

Zur *Darstellung übersättigter Lösungen* läßt man gewöhnlich in der Wärme bereitete Lösungen vor dem Staub der Luft geschützt erkalten. Uebersättigte Lösungen von *Natriumsulfat* kann man nach L. C. DE COPPET (*Compt. rend.* 73, 1324; *J. B.* 1871, 35) auch erhalten, indem man vorher über 33^0 erwärmtes und geschützt vor dem Staub der Luft erkaltetes wasserfreies Natriumsulfat in kaltem Wasser löst, nnd zwar, zur Vermeidung von bedeutenderen Temperaturerhöhungen, nach und nach in kleinen Mengen. Auf diese Weise hatte kaltes Wasser bis fünf mal so viel Natriumsulfat aufgenommen, als in einer bei derselben Temperatur gesättigten Lösung des Hydrats $Na^2SO^4, 10H^2O$ enthalten ist. — In gleicher Weise können ohne Erwärmen auch übersättigte Lösungen von *Natriumcarbonat* und *Magnesiumsulfat* bereitet werden, unter Anwendung von wasserfreiem Natriumcarbonat und theilweise entwässertem Magnesiumsulfat.

Ueber das *Verhalten übersättigter Lösungen* hat H. Baumhauer (*J. pr. Chem.* 104, 449; *J. B.* 1868, 41) Versuche angestellt, welche theils Wiederholungen derjenigen von Ch. Viollette (*Compt. rend.* 60, 831, 973; *J. B.* 1865, 74), von J. Jeannel (*Compt. rend.* 61, 412; 62, 37; *J. B.* 1865, 77, 79), von D. Gernez (*Compt. rend.* 60, 833; 61, 71, 847; *J. B.* 1865, 74, 76, 78) und von Lecoq de Boisbaudran (*Ann. Chim. Phys.* [4] 9, 173; im Ausz. *Compt. rend.* 63, 95; *J. B.* 1866, 152; *Compt. rend.* 65, 1249; 65, 111; *J. B.* 1867, 152), theils von ihm zuerst ausgeführt sind. Eine heiß conc. Lösung von *essigs. Natron* ist erst von 55° an abwärts im Stande, Krystalle auszuscheiden. Hat die Krystallisation bei 55° begonnen, so steigt die Temperatur um ein paar Grade, worauf die Masse unter Fortschreiten der Krystallisation verhältnißmäßig langsam erkaltet. Uebersättigte Lösungen von essigs. Natron erhalten sich beim Eintauchen eines Papierstreifens, bei der Berührung mit trockenen Glas- oder Holzstäbchen, mit Eisen- und Messingdraht, entwässertes essigs. Natron ist ebenfalls ohne Wirkung. In dieser Hinsicht widersprechende Angaben finden sich bei Jeannel (*Compt. rend.* 62, 834; *J. B.* 1866, 303) und bei Reischauer (*Ann. Pharm.* 115, 116; *J. B.* 1860, 51). Eine übersättigte Natriumacetatlösung hielt sich beim senkrechten Zutritt der Luft über einen Monat; die feste Salzmasse, welche sich durch Erstarren bei 13° bildete, war sehr trocken. Wiederholte Versuche ergaben, daß die Erschütterung beim Zerspringen von Glasthränen in übersättigten Lösungen von *unterschwefligs. Natron* keine Krystallisation hervorruft. Mehreremal erstarrten solche Lösungen in überdeckten oder zugebundenen Kolben bei etwa 0° zu einer krystallinischen, eisartigen Masse, die beim Aufwerfen eines normalen Krystalls vom Berührungspunkte aus weiß und undurchsichtig wurde unter geringer Wärmeentbindung. Doch kann man sich mit Leichtigkeit solche Lösungen darstellen, welche noch unterhalb —10° vollkommen flüssig bleiben. Eine in ein weites Glasrohr eingeschmolzene übersättigte Lösung von *schwefels. Magnesia* krystallisirte erst bei —25°. Uebersättigte *Glaubersalzlösungen* erstarren nicht durch Berührung mit einem sorgfältig mit heißem und darauf mit kaltem Wasser gewaschenen und dann getrockneten Glasstabe, scheiden aber fast immer Krystalle eines anderen Hydrats (vielleicht $Na^2SO^4,7H^2O$) aus; so schied eine solche eingeschmolzene Lösung bei 3° etwa 1/8 ihres Volums, bei —3 bis —4° schon beinahe die Hälfte kleine, allmählich wachsende, von fein gestreiften Flächen begrenzte Krystalle aus. Eine übersättigte Glaubersalzlösung erstarrt vollständig zu Krystallen von $Na^2SO^4,10H^2O$ bei —7° bis —8°. Der hindurchgeleitete electrische Strom rief an beiden Polen Gasentwicklung, jedoch keine Krystallisation hervor. An verschiedenen Orten gesammelter Staub zeigte unter 80- bis 700facher Vergrößerung mehrere durchscheinende salzähnliche Körper und brachte übersättigte Glaubersalzlösungen stets zum Krystallisiren. Im wässrigen Auszug ließ sich Schwefelsäure und Natron nachweisen. Sorgfältig kalt ausgewaschener, über Schwefelsäure getrockneter Staub hatte keine Wirkung. Eine übersättigte Glaubersalzlösung wurde auch durch bei sorgfältigem Luftabschluß verwittertes Glaubersalz zum Krystallisiren gebracht, was deshalb ein wichtiger Versuch

ist, weil das schwefels. Natron nur in verwittertem Zustande in dem atmosphärischen Staube enthalten sein kann. Krystalle von ganz reinem Bittersalz brachten die übersättigten Lösungen des isomorphen Zinkvitriols zum Krystallisiren. Schließlich bekennt sich BAUMHAUER zu dem Satze, daß oberhalb des Erstarrungspunktes durch Kälte und abgesehen von einer Verdunstung eine übersättigte Salzlösung in der ursprünglichen und normalen Krystallform des gelösten Salzes nur erstarre durch Berührung mit einem Theilchen des krystallisirten (beim Glaubersalze auch des verwitterten) gleichnamigen oder eines isomorphen Salzes.

Uebersättigte Salzlösungen krystallisiren nach D. GERNEZ (*Compt. rend.* 63, 217; *J. B.* 1866, 30) selbst dann, nicht wenn man in ihnen Glasthränen explodiren läßt.

Bei 25 bis 30° gesättigte und in Glasröhren eingeschmolzene *Lösungen von Natriumsulfat* geben nach Versuchen von A. TSCHERBATSCHEW (*N. Petersb. Akad. Bull.* 19, 42; *Deutsch. Ges. Bericht* 1873, 1459; *J. B.* 1873, 42) nach dem Erwärmen auf nur bis 32·5° beim Erkalten Krystalle; dagegen sind die höher als auf 35° erwärmten *übersättigt*. Eine bei 30° gesättigte Lösung giebt nach dem Erwärmen auf 32° beim Stehen unter einer Glasglocke über Schwefelsäure Krystalle mit $10H^2O$, dagegen nach dem Erwärmen auf 35° solche mit $7H^2O$. Es verliert also durch das Erwärmen auf 35° die chemische Verbindung $3H^2O$. Zwei zweischenklige Glasröhren wurden zur Hälfte mit einer bei 11° gesättigten Glaubersalzlösung gefüllt und in die andere Hälfte vollständig entwässertes Salz gebracht und dann zugeschmolzen. Die eine bis auf 32° erhitzte und dann bei 20° mit dem wasserfreien Salz gemischte Lösung gab Krystalle mit $10H^2O$, die andere bis auf 35° erhitzte unter gleichen Umständen solche mit $7H^2O$. Aus diesen Versuchen bestätigt TSCHERBATSCHEW den Schluß, daß die sogenannten übersättigten Lösungen der Salze nur Lösungen eines anderen Hydrats derselben sind.

Durch Untersuchung *gesättigter Lösungen von Natriumsulfat* gelangte A. LIVERSIDGE (*Lond. R. Soc. Proc.* 20, 497; *J. B.* 1872, 23) zu folgenden Schlüssen: 1) Flüssigkeiten und feste Körper wie Alkohol und Aetzkali bedingen die Krystallisation nicht durch Wasserentziehung. 2) Feine Stäubchen wirken nicht als nuclei, wenn der sonstige Eintritt letzterer sorgfältig verhütet wird. 3) Chemisch reine Krystalle des normalen Salzes $Na^2SO^4, 10H^2O$ wirken als mächtige nuclei. 4) Krystalle des normalen Salzes werden in Natriumsulfatlösungen beim freiwilligen Verdunsten nicht gebildet, sondern solche des modificirten inactiven Salzes.

Bezüglich des Verhaltens übersättigter Lösungen führt CH. TOMLINSON (*Phil. Mag.* 40, 295; *J. B.* 1870, 44) Versuche z. B. mit den Sulfaten von Zink und Magnesium oder mit dem Doppelsulfat von Kupfer und Magnesium, dafür auf, daß hochübersättigte Lösungen durch Abkühlen auf 0° Fahrenheit, oder von da auf —10° F., bei Abwesenheit eines nucleus leichter zu unbeständigen Hydraten erstarren als krystallisiren und dann durch Temperaturerhöhung auf 32° F. rasch sich zu klaren übersättigten Lösungen ohne irgend welche Salzausscheidung verflüssigen. Man wende zu solchen Versuchen klar filtrirte Lösungen in mit Baumwolle verstopften reinen Röhren an.

Eine stark übersättigte Lösung von Natriumsulfat kann nach CH. TOMLINSON (*Lond. R. Soc. Proc.* 20, 41; *J. B.* 1871, 36) der offenen Landluft in unbedeckten Gefäßen und bei trübem Wetter 12 bis 20 Stunden ausgesetzt werden, ohne daß sich das Salz mit 10 Atomen Wasser bildet. Sinkt die Temperatur auf 40° F. und tiefer, so bildet sich das modificirte Salz mit 7 Atomen Wasser an dem Boden, wie in bedeckten Gefäßen. Wird aber die Lösung in ein Zimmer gebracht, so krystallisirt sie sofort unter der Einwirkung in der Zimmerluft enthaltener Körper.

Nach L. C. DE COPPET (*Compt. rend.* 73, 1324; *J. B.* 1871, 35) *erfolgt stets Krystallisation* in den übersättigten Lösungen von Natriumsulfat durch das Hydrat $Na^2SO^4, 10H^2O$, sowie durch das unterhalb 33° dargestellte Anhydrid, aber nicht durch das oberhalb 33° bereitete Anhydrid. Diese beiden Anhydride können sonach nicht identisch sein, sondern stellen wahrscheinlich isomere Modificationen dar. Auch das Hydrat $Na^2SO^4, 7H^2O$ erzeugt keine Krystallisation, sondern ist löslich in einer kalten, schon stark übersättigten Lösung. —

Einen wesentlichen Einfluß von Flüssigkeitslamellen auf *übersättigte Lösungen* hatten TOMLINSON und G. VAN DER MENSBRUGGHE (*Phil. Mag.* [4] 44, 223; *Lond. R. Soc. Proc.* 20, 342; *J. B.* 1872, 20) behauptet. Es sollte *Krystallisation* eintreten, sobald die Flüssigkeitsoberfläche eine Spannungsverringerung erleide durch Berührung mit einer Flüssigkeit von schwacher Spannung. Diese Behauptung war von D. GERNEZ (*Compt. rend.* 75, 1705; *J. B.* 1872, 20) bekämpft und dann von MENSBRUGGHE (*Compt. rend.* 76, 45; *J. B.* 1873, 42) aufrecht erhalten worden unter Berufung auf 2 Versuche von TOMLINSON (*Chem. News* 18, 110; *J. B.* 1868, 44; *Chem. News* 22, 265, 280; *J. B.* 1870, 45), wonach chemisch reine Krystalle von derselben Natur wie diejenigen der Lösung die ganze Masse nicht erstarren machten. L. C. DE COPPET (*Compt. rend.* 76, 434; *J. B.* 1873, 43) wies aber nach, daß in dem einen Versuche von TOMLINSON durch das Sieden der conc. Lösung von Magnesiumsulfat die eingebrachten gewöhnlichen Krystalle desselben Salzes so vollständig verändert werden, daß sie in einer schon übersättigten Lösung sich in der Kälte lösen, und wies darauf hin, daß die bei einem anderen Versuch von TOMLINSON beim Eindampfen einer übersättigten Lösung von Natriumsulfat in der Kälte und unter Abschluß von atmosphärischem Staub sich an der Oberfläche bildenden Krystallkrusten nach Untersuchungen von LOEWEL und mehreren anderen Chemikern nicht aus dem gewöhnlichen Salz mit $10H^2O$, sondern aus demjenigen mit $7H^2O$ bestehen. D. GERNEZ (*Compt. rend.* 76, 89; *J. B.* 1873, 43) selbst theilt weitere Versuche mit, wonach dünne Flüssigkeitslamellen durchaus unfähig sind, die plötzliche Krystallisation übersättigter Lösungen hervorzurufen, und letztere Erscheinung nicht zu derjenigen gehört, deren Erklärung man in Beziehung bringen könnte mit der Hypothese der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten. Schließlich erklärte VAN DER MENSBRUGGHE (*Compt. rend.* 76, 874; *J. B.* 1873, 43), durch die Debatte mit GERNEZ, VIOLLETTE, DE COPPET die Ueberzeugung erlangt zu haben, daß die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten bei der Krystallisation übersättigter Lösungen nicht die wichtige Rolle spiele, welche Er in Folge der langen Untersuchungen von TOMLINSON geglaubt hatte derselben zuschreiben zu müssen.

Die *Temperatur der spontanen Krystallisation übersättigter Lösungen* liegt nach Beobachtungen von L. C. DE COPPET (*Bull. soc. chim.* 1872, [2] 17, 146; *J. B.* 1872, 22) an *Natriumsulfatlösungen* für das Hydrat $Na^2SO^4, 7H^2O$ im Allgemeinen um so niedriger, je conc. die Lösung ist. Aber es besteht keine bestimmte Beziehung zwischen der Concentration und der Erniedrigung der Krystallisationstemperatur unter die Temperatur der normalen Sättigung. Für die nämliche Lösung kann die Krystallisationstemperatur um mehrere Grade schwanken. Die Erniedrigung beträgt immer mindestens 7° und meistens etwa 12° für Lösungen von 20 bis 35 Th. wasserfreiem Salz auf 100 Th. Wasser. Für das Hydrat $Na^2SO^4, 10H^2O$ wird die Krystallisationstemperatur nicht beein-

flußt durch die Gegenwart von Krystallen von $Na^2SO^4, 7H^2O$ in der Lösung, auch ist der Einfluß der Concentration fast unmerklich. Es ist aber nicht richtig, daß die spontane Krystallisation des Hydrats $Na^2SO^4, 10H^2O$ stets genau bei —8° bis —7° erfolge, wie VIOLLETTE und BAUMHAUER angenommen haben. Bezüglich der *Stelle des Beginns der Krystallisation* besteht keine Regelmäßigkeit. Der erste Krystall bildet sich bald an der Röhrenwand, bald auf der Oberfläche oder im Inneren der Flüssigkeit. Im Allgemeinen krystallisiren Salzlösungen um so leichter, mit je beträchtlicheren Mengen man arbeitet.

Wasserfrei krystallisirende Salze bilden *keine* übersättigte Lösungen, sondern krystallisiren immer durch Abkühlung der kochend gesättigten Lösung bei Luftabschluß oder im leeren Raum, wie J. JEANNEL (*Compt. rend.* 62, 37; *J. B.* 1865, 79) beobachtet und wovon sich auch CH. TOMLINSON (*Lond. R. Soc. Proc.* 16, 403; *J. B.* 1868, 44) überzeugt hat durch die Ausscheidung von Kaliumnitrat und von Kaliumdichromat und anderer wasserfreier Salze aus ihren gesättigten Lösungen bei beginnender Abkühlung.

Beobachtungen über *Uebersättigung von Chlornatriumlösungen* hat L. C. DE COPPET (*Compt. rend.* 1872, 74, 328; *J. B.* 1872, 21) gemacht. Eine warm gesättigte und in einem offenen Gefäß befindliche Kochsalzlösung wurde in eine Kältemischung gebracht und mit einem Thermometer angerührt. Es setzte sich wenigstens anfangs Kochsalz ab und noch einige Grade oberhalb des Gefrierpunkts —21° einer normal gesättigten Lösung erstarrte plötzlich die Flüssigkeit. Es scheint sonach das Hydrat $NaCl, 2H^2O$ sich unterhalb 0° nicht zu zersetzen durch Berührung mit gewöhnlichem Kochsalz, dessen Anwesenheit jedenfalls die Bildung einer übersättigten Lösung nicht hindert. Bei weiteren Versuchen werden auf 100 Th. Wasser folgende Mengen von wasserfreiem Kochsalz in Lösung gefunden:

36·4 Th. —14° vor der plötzlichen Krystallisation
32·5 „ „ nach „ „
35·7 „ 0° „ „ „ „

Es entsprechen 36·4 Thl. Salz einer gesättigten Lösung von gewöhnlichem Chlornatrium bei etwa 35° nach MULDER. Die Leichtigkeit, mit welcher sich eine Kochsalzlösung übersättigen kann, erklärt, warum man mitunter eine gleiche Löslichkeit des Salzes für alle Temperaturen, mitunter auch eine größere Löslichkeit bei 0° als bei gewöhnlicher Temperatur angenommen hat.

Uebersättigte Lösungen von milchsaurem Kalk. Nach WISLICENUS geben heiße conc. Lösungen von milchsaurem Kalk $C^6H^{10}, CaO^6, 5H^2O$ nach dem Erkalten den Salzüberschuß nicht plötzlich, sondern nach und nach sehr langsam ab. Nach weiteren Versuchen von L. C. DE COPPET (*Ann. Chim. Phys.* [4] 26, 539; *J. B.* 1872, 21) scheint die Gegenwart von festem Calciumlactat in den übersättigten Lösungen dieses Salzes die Niederschlagung des Ueberschusses sehr zu beschleunigen, doch erfolgt dieselbe nie plötzlich und fast vollständig. Auch scheidet sich der Salzüberschuß leichter in mehr oder weniger freier Berührung mit der atmosphärischen Luft aus als wenn die Lösungen in hermetisch verschlossenen Gefäßen enthalten sind, in welch letzterem Falle jedoch immer nach längerer oder kürzerer Zeit die Ausscheidung beginnt.

Ueber die *Löslichkeit* und die *übersättigten Lösungen des Calciumsulfats*, welches im Gegensatz zu dem vorhergehenden ein Salz von *geringer Lösbarkeit* darstellt, hat C. MARIGNAC (*N. Arch. ph. nat.* 1873, 48, 120; *J. B.* 1873, 44) Untersuchungen angestellt. Die Bestimmung der Löslichkeit bei der Temperatur der Umgebung bildet keinerlei Schwierigkeit. Mag man feingepulverten krystallisirten natürlichen Gyps anwenden, oder das Calciumsulfat in äußerst dünnen und leichten krystallinischen Blättchen, wie man es durch Fällung einer Chlorcalciumlösung durch Schwefelsäure erhält, so reicht ein längeres Digeriren mit Wasser unter häufigem Schütteln hin, um unveränderliche und übereinstimmende Ergebnisse zu erlangen.

Nur muß man sich vor der Anwendung von gebranntem Gyps hüten, welcher die Entstehung einer übersättigten Lösung veranlassen würde. Arbeitet man aber bei Temperaturen, welche von derjenigen der Umgebung verschieden sind, so stößt man auf die Schwierigkeiten, welche in der Uebersättigung der Lösungen liegen, die selbst bei Gegenwart des festen Salzes lange andauert, wenn dieses sich nur am Boden der Lösung befindet. Man wende dann nur sehr langsam sich absetzendes künstliches Calciumsulfat in ziemlich großem Ueberschuß an, halte die Temperatur während einiger Stunden constant unter zeitweiligem Umschütteln und filtrire rasch. Es ist dann eine Ausscheidung von Salz durch Abkühlung nicht zu befürchten. Auf diese Weise wurden die nachstehenden Zahlenwerthe erhalten, welche die zur Auflösung von 1 Th. wasserfreiem Calciumsulfat bei den verschiedenen Temperaturen erforderlichen Wassermengen ausdrücken:

0°	525	41°	468
18	488	53	474
24	479	72	495
32	470	86	528
38	466	99	571.

Das Bestehen eines Löslichkeitsmaximums zwischen 32° und 38° ist unzweifelhaft. — *Uebersättigte Lösungen von Calciumsulfat* kann man unter sehr verschiedenen Umständen erhalten. Eine kalt gesättigte Lösung kann in einem verschlossenen Gefäß lange Zeit nahe dem Siedepunkt erhitzt werden, ohne daß ein Absatz sich bildet, der beim Kochen im offenen Gefäß erst nach Erreichung eines gewissen Concentrationsgrads entsteht. Die filtrirte Lösung kann sehr veränderliche Mengen Salz ($\frac{1}{79}$ bis $\frac{1}{450}$) enthalten, je nachdem durch das Sieden das ausgeschiedene Salz mehr oder weniger lebhaft suspendirt erhalten wurde. Nach der Filtration hält sich die Lösung beim Erkalten ohne Ausscheidung. Durch Verdunstung in der Wärme ohne Sieden wurde eine Lösung von $\frac{1}{306}$ Salz erhalten. Durch Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum konnte die Concentration $\frac{1}{162}$ erreichen, wobei der größere Theil des Gypses auskrystallisirt war. Noch concentrirtere Lösungen erhält man durch Auflösung von feingepulvertem Calciumcarbonat in verdünnter Schwefelsäure. Bei einem solchen Versuch enthielt die nach ¼stündigem Schütteln filtrirte und vollkommen neutrale Flüssigkeit $\frac{1}{114}$ Calciumsulfat. Bald nach dem Filtriren schied dieselbe davon einen Theil aus, hielt aber nach 24 Stunden noch $\frac{1}{313}$ zurück. Entsprechende Ergebnisse erhält man durch Auflösungen von wasserfreiem Calciumsulfat; dieselben schwanken aber je nach dem Grad der Calcination. Ist der Gyps bei möglichst niedriger Temperatur, z. B. bei 135° oder 140°, getrocknet worden, so wird er unmittelbar gelöst. Die nach 10 Minuten langem Schütteln filtrirte Lösung enthält $\frac{1}{110}$ Salz und giebt sogleich einen Absatz. Der nicht gelöste Theil ist ganz in wasserhaltiges Sulfat umgewandelt. Dagegen löst sich der zur Rothgluth erhitzte Gyps äußerst langsam. Nach 24 Stunden betrug die aufgelöste Menge $\frac{1}{536}$ bis $\frac{1}{598}$ je nach der Intensität der Calcination. Aber von Tag zu Tag löst es sich weiter, so daß bald eine übersättigte Lösung gebildet ist. Das Maximum der Concentration, welcher durch die Berührung mit zum Theil wieder wasserhaltig gewordenem Salz entgegengewirkt wird, betrug $\frac{1}{372}$, $\frac{1}{344}$, $\frac{1}{332}$ in Zwischenräumen von 10 bis 30 Tagen. Nach 6 bis 8 Monaten kommt die Löslichkeit kaum auf die normale Ziffer. So lange diese noch nicht erreicht ist, läßt sich die noch nicht vollständige Wiederaufnahme des Krystallisationswassers von Seiten des überschüssigen Salzes nachweisen. Der natürlich feingepulverte *Anhydrit* verhält sich wie der calcinirte Gyps. Nach

eintägiger Berührung enthielt die Lösung $\frac{1}{582}$, das Maximum betrug $\frac{1}{351}$ nach 14 Tagen, nach 8 Monaten war die Löslichkeit noch nicht auf die normale Ziffer zurückgegangen, sondern nur auf $\frac{1}{457}$; das nicht gelöste Salz enthielt 17·53 Proc. Wasser, während der Gyps 20·9 Proc. enthält, auch konnten mit Hülfe einer starken Loupe rechtwinklige Anhydritkörnchen unterschieden werden von den nadelförmigen Gypskrystallen. Der Zustand der Uebersättigung der Calciumsulfatlösungen ist sehr langdauernd, wenn der Ueberschuß des gelösten Salzes nicht zu beträchtlich ist. Lösungen von $\frac{1}{110}$ bis $\frac{1}{150}$ Salzgehalt geben einen fast unmittelbaren Niederschlag in geschlossenen Gefäßen wie an der Luft; unter $\frac{1}{350}$ wurde niemals freiwillige Krystallisation beobachtet. Eine Lösung von $\frac{1}{285}$ gab in einem geschlossenen Gefäß erst nach 14 Tagen eine sichtbare Ausscheidung, die Löslichkeit betrug nach 1 Monat $\frac{1}{312}$, nach 2 Monaten $\frac{1}{414}$, nach 3 Monaten $\frac{1}{446}$, wiewohl öfter der Absatz aufgeschüttelt worden war. Durch Sieden wird die Uebersättigung verringert ohne vollständig zu verschwinden. Bei gewöhnlicher Temperatur fing eine Lösung von $\frac{1}{227}$ nach Stunden mit der Bildung eines Niederschlages an, die Löslichkeit fiel nach 10 Tagen auf $\frac{1}{405}$, nach 20 Tagen auf $\frac{1}{456}$. Dieselbe Lösung gab beim Erhitzen zum Sieden sogleich einen reichlichen Niederschlag, das nach 10 Minuten erhaltene Filtrat hielt $\frac{1}{457}$ Salz zurück. Vergleicht man diese Erscheinung mit den bei sehr löslichen Salzen beobachteten, so fällt der geringe Einfluß auf, welchen auf die Uebersättigung die Gegenwart von überschüssigem krystallisirtem Calciumsulfat ausübt. Marignac erklärt denselben durch das Fehlen merklicher Dichtigkeitsänderungen der Calciumsulfatlösungen im normalen und im übersättigten Zustand, woher die Bewegung durch Strömung oder Diffusion nur äußerst langsam fortschreitet, wenn durch die Berührung mit dem festen Salz in dessen nächster Nachbarschaft die Uebersättigung aufgehört hat. Ein Einfluß der Berührung mit freier Luft wie bei den übersättigten Lösungen sehr löslicher Salze ließ sich für die Calciumsulfatlösungen nicht feststellen, indem die nach langer Zeit erst erkennbare Krystallisation in einer übersättigten Lösung stets der Verdunstung an der Oberfläche zugeschrieben werden konnte.

Löslichkeit von Salzgemischen.

Die *Löslichkeit von Salzgemischen* ist neuerdings von Fr. Rüdorff (*Pogg.* 1873, 148, 456 bis 475 u. 555 bis 579; *J. B.* 1873, 35) eingehender untersucht worden. Abgesehen von vereinzelten Angaben, daß sich ein Salz in der Lösung eines anderen mehr oder minder leicht als in reinem Wasser löst, sind die ersten umfassenden Arbeiten von H. Kopp (*Ann. Pharm.* 1840, 34, 260) und C. J. B. Karsten (*Berl. Akad. Ber.* 1841 u. *Philosophie der Chemie*, Berlin 1843, 76) ausgeführt worden. Ersterer bestimmte die Löslichkeit einiger Salzgemische, in welchen die Bestandtheile keine chemische Umsetzung erfahren konnten, also von Salzen entweder

mit derselben Base und verschiedenen Säuren oder mit verschiedenen Basen und derselben Säure. Durch seine Versuche gelangte Kopp zu dem allgemeinen Ergebniß, daß 1) bei Salzen mit gleichen Basen und verschiedenen Säuren keines der beiden Salze seine ursprüngliche Löslichkeit behält, 2) bei Salzen mit gleicher Säure und verschiedenen Basen das Salz mit der stärksten Base seine ursprüngliche Löslichkeit behält als ob das andere Salz nicht zugegen wäre, das zweite Salz sich aber nach sehr veränderlichen Verhältnissen löst. Karsten bringt die von ihm untersuchten Salzgemische in 5 Gruppen: 1) Salze, welche bei ihrer gemeinschaftlichen Lösung in Wasser beide eine verminderte Löslichkeit zeigen; 2) Salze, bei deren gemeinschaftlicher Lösung nur eines derselben eine verminderte Löslichkeit zeigt; 3) Salze, welche bei ihrer gemeinschaftlichen Lösung entweder keine verminderte oder gar eine vermehrte Löslichkeit zeigen; 4) Salze, welche durch Bildung schwerlöslicher Doppelsalze eine verminderte Lösung zeigen; 5) Salze, welche in Folge wechselseitiger Zersetzung eine verminderte Löslichkeit zeigen. Die von Kopp und von Karsten angestellten Versuche sind mit anderen hierhergehörigen Angaben in einem besonderen Werk von G. J. Mulder (*Bijdragen tot de geschiedenis van het scheikundig gebonden water door* G. J. Mulder; Rotterdam 1864, 352 Seiten; vgl. *J. B.* 1866, 65) zusammengestellt und durch zahlreiche eigene Versuche vermehrt worden. In dieser Monographie findet sich alles über Salzlösungen überhaupt Bekannte in großer Vollständigkeit vereinigt. Aus den seitdem veröffentlichten Versuchen von C. von Hauer (*J. pr. Chem.* 1866, 98, 137 u. 1868, 103, 114; *J. B.* 1866, 58; 1868, 36) über die Löslichkeitsverhältnisse einiger Mischungen isomorpher Salze geht als wichtigstes Resultat hervor, daß von 2 isomorphen Salzen von sehr verschiedener Löslichkeit das leichter lösliche das schwerer lösliche aus seinen Auflösungen verdrängt. Hauer zieht aus den sämmtlichen bisher durchgeführten, neun Salzgruppen umfassenden Versuchen folgende allgemeine Ergebnisse: 1) Wenn das schwerer lösliche von je zwei Salzen sich in der gesättigten Lösung des leichter löslichen in halbwegs beträchtlicher Menge auflöst, so sind sie sicher nicht isomorph. 2) Da von zwei isomorphen Salzen das schwerer lösliche durch das leichter lösliche um so vollständiger verdrängt wird, je größer der Unterschied ihrer Löslichkeit ist, so erwärme man Behufs Reinigung gemischter Salzlösungen letztere unter Zusatz des leichter löslichen Salzes, worauf beim Erkalten eine fast vollständige Ausfällung des schwerer löslichen statthat. 3) Da gesättigte Salzlösungen auf isomorphe schwerer lösliche Salze oft gar nicht einwirken, so lassen sich Salzlösungen herstellen, welche aus einem trockenen Salzgemenge bestimmte Salze aufnehmen, wärend sie andere ungelöst zurücklassen. — Einige Versuche über die Löslichkeit von Salzgemengen sind auch von F. Pfaff (*Ann. Pharm.* 1856, 99, 224; *J. B.* 1856, 275) und weitere von M. E. Diacon (*Mémoires de l'Académie des sciences et lettres de Montpellier, section des sciences; t.* 5, *1er fascicule*, 1864, p. 45; *J. B.* 1866, 61) angestellt worden. —

Rüdorff theilt die hinsichtlich ihrer *Löslichkeit* von ihm untersuchten Salzgemische in 2 Gruppen; 1) Salzgemische, bei welchen eine chemische Zersetzung nicht eintreten kann, also Salze mit gleichen Basen oder mit gleichen Säuren; 2) Salzgemische, bei welchen eine chemische Umsetzung eintreten kann, bei welchen also 2 Basen und 2 Säuren vorhanden sind. Um sicher zu sein, daß stets eine bei der betreffenden Temperatur völlig gesättigte Lösung erlangt wurde, wurden stets 3 Lösungen hergestellt und zwar in der Weise, daß zu 50 cbcm Wasser ein großer Ueberschuß der zu untersuchenden Salze gesetzt, erwärmt und dann wieder bis einige Grade über die Zimmertemperatur abgekühlt wurde. Von der erhaltenen Lösung werden meist 15 cbcm mit etwa 3 g des einen und ebenso 15 cbcm mit 3 g des andern Salzes erwärmt und diese 3 Lösungen dann der völligen Abkühlung überlassen. War die ursprüngliche Lösung gesättigt, so mußte dieselbe mit den beiden anderen Lösun-

gen übeinstimmen. Es zeigt sich, daß dieses bei Lösungen mancher Salzgemische zutrifft, daß es aber auch Salzgemische giebt, deren ursprüngliche Lösung, obwohl sich aus derselben von beiden der angewandten Salze etwas ausgeschieden hatte, dennoch eine von jeder der beiden anderen Lösungen verschiedene Zusammensetzung hatte. Zu denjenigen Salzgemischen mit gleichen Säuren und verschiedenen Basen oder mit gleichen Basen und verschiedenen Säuren, von welchen man stets gesättigte und zwar identische Lösungen erhält, wenn man nur einen Ueberschuß beider Salze gleichgültig in welchem Mengenverhältniß anwendet, bei welchen also die 3 oben erwähnten Lösungen identisch sind, gehören die aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlichen, in welcher die von 100 Th. Wasser gelösten Mengen der Mischungsbestandtheile bei der nebenstehenden Temperatur angegeben sind:

(Siehe Tabelle auf folgender Seite).

Zu den Salzgemischen, bei welchen nach Erwärmen einer bestimmten Menge Wasser mit so viel von beiden Salzen, daß nach dem Abkühlen sich ein Theil von jedem der angewandten Salze wieder ausscheidet, je mehr man von dem anderen zusetzt, bei welchen also das eine Salz das andere aus der Auflösung verdrängt, deren Lösung also in ihrer Zusammensetzung abhängig ist von dem Mengenverhältniß der beiden im Ueberschusse vorhandenen Salze, gehören:

Schwefels. Kali und schwefels. Ammoniak, Salpeters. Kali und salpeters. Ammoniak, Salpeters. Baryt und salpeters. Bleioxyd, Salpeters. Strontian und salpeters. Bleioxyd, Schwefels. Kupferoxyd u. schwefels. Eisenoxydul, Schwefels. Magnesia und schwefels. Zinkoxyd;	isomorph oder in gewissem Sinne als isomorph anzusehen.
Schwefels. Ammoniak und schwefels. Kupferoxyd, Schwefels. Kali und schwefels. Kupferoxyd, Chlorammonium und Chlorkupfer, Schwefels. Ammon und schwefels. Zinkoxyd,	nicht isomorph, aber sich zu wohl charakterisirten Doppelsalzen verbindend.

Aus den Versuchen Rüdorff's über die Lösung von Salzgemischen mit verschiedenen Basen und verschiedenen Säuren geht hervor, daß die Lösungen, welche man von den Gemischen zweier zusammengehöriger Salzpaare, wie schwefels. Kali und Chlornatrium einerseits und schwefels. Natron und Chlorkalium andererseits, erhält, wenn man diese mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge Wasser in Berührung bringt, nicht identisch sind. Es giebt indessen auch eine Reihe zusammengehöriger Salzpaare, von denen man noch nicht einmal von einem derselben eine gesättigte Lösung herzustellen vermag. Zu diesen gehört salpeters. Kali und schwefels. Ammoniak einerseits, sowie salpeters. Ammoniak und schwefels. Kali andererseits. — Um die Frage zu entscheiden, ob die Lösungen zweier Salzgemische, welche dieselben Bestandtheile in denselben Gewichtsmengen enthalten, sich gleich oder verschieden zeigen, falls man von dem Sättigungspunkte noch weit entfernt ist, hat Rüdorff den Gefrierpunkt solcher zusammengehöriger Lösungen bestimmt, da nach einer

früheren (vergl. S. 460) Untersuchung die durch gleiche Gewichtsmengen verschiedener Salze bewirkten Erniedrigungen des Gefrierpunkts des Lösungswassers verschieden sind. Es wurden von salpeters. Kali und Chlorammonium sowie von Chlorkalium und salpeters. Ammoniak Gemenge hergestellt, welche die gesammten Salze im Verhältniß ihrer Molekulargewichte enthielten, so daß die beiden Mischungen eine genau gleiche quantitative Zusammensetzung besassen. Es ergaben sich für gleich conc. Lösungen der beiden Mischungen genau die gleiche Gefrierpunkte. Dasselbe Verhalten zeigten die Lösungen entsprechender Gemische von salpeters. Natron und Chlorammonium einerseits und von Chlornatrium und salpeters. Ammoniak andererseits. Gleiche Mengen der zusammengehörigen Salzgemische bewirken aber beim Auflösen nicht die gleiche Temperaturerniedrigung.

Die *Löslichkeit einiger gemischter Salze* und das spec. Gew. der Lösungen ist auch von D. Page und A. D. Keightley (*Chem. Soc. J.* [2] 10, 566; *J. B.* 1872, 25) bestimmt worden. Die Lösungen wurden bei einer constanten Temperatur von 15·6° bereitet und untersucht. Nur wo in der nächstfolgenden Tabelle für die einzelnen Salze 2 Zahlen verzeichnet sind, bezieht sich die zweite auf eine bei 100° gesättigte und hiernach auf 15·6° erkaltete Lösung.

Löslichkeit von Salzgemischen.

Temperatur.	Gelöste Salzmengen in 100 Th. Wasser, nach Rüdorff.		Temperatur.	Löslichkeit der einzelnen Salze.		Beobachter.
19·5°	29·1 Salmiak	173·8 salptrs. Ammoniak	19·5°	37·0 Salmiak	183·0 salprs. Ammoniak	Mulder
21·5	133·2 Jodkalium	10·4 Chlorkalium	21·5	146·2 Jodkalium	35·2 Chlorkalium	„
22	30·4 Salmiak	19·1 „	22	38·0 Salmiak	53·3 „	„
18·8	29·9 Chlornatrium	15·7 „		36·0 Chlornatrium	34·4 „	„
20·5	23·9 Chlornatrium	22·9 Chlorammonium				
16·0	77·1 salpeters. Natron	162·9 salptrs. Ammoniak	16·0	84·7 salpeters. Natron	106 salpeters. Ammoniak	
20·0	35·2 Chlorkalium	19·1 salpeters. Kali	15·3	28·8 Chlorkalium	18·9 Salpeter	Kopp
20·0	24·6 Chlornatrium	56·8 salpeters. Natron				
21·5	26·8 Salmiak	46·5 schfls. Ammoniak				
21·2	67·1 salpeters. Kali	119·6 salpeters. Bleioxyd	21·2	32·6 salpeters. Kali	53·3 salpeters. Bleioxyd	
20·0	33·8 Salmiak	15·9 Chlorbaryum				
15·8	20·7 schfls. Kupferoxyd	11·6 schwefels. Natron	15	20·5 schfls. Kupferoxyd	13·4 schwefls. Natron	
15·0	72·6 Kupferchlorid	16·0 Chlornatrium	16·1	76·2 Kupferchlorid		Rüdorff

Löslichkeit und spec. Gew. bei 15·6°.

Salz.	Salzgehalt in 100 Th. der ges. Lösung.	Salzgehalt auf 100 Th. Wasser.	Wassergehalt auf 1 Th. Salz.	Specifisches Gewicht der gesättigten Lösung.	Specifisches Gewicht des Salzes.
NaCl	26·34	35·76	2·79	1204·03	2·06
	26·61	36·26	2·75	1206·93	
KCl	24·74	32·88	3·04	1171·10	2·24
	24·84	33·06	3·02	1171·82	
$NaNO^3$	45·71	84·21	1·18	1137·81	1·90
	45·85	84·69	1·18	1378·43	
KNO^3	20·66	26·04	3·84	1141·23	2·07
	20·82	26·30	3·80	1142·25	
K^2SO^4	8·48	9·26	10·79	1176·84	

Löslichkeit gemischter Salze bei 15·6° *und spec. Gew. der Lösungen.*

Salzcombination.	Salzgehalt in 100 Th. Lösung.	Salzgehalt auf 100 Th. Wasser.	Spec. Gew. der Lösung.
KCl	9·62	13·92	1233·74
NaCl	21·21	30·65	
KNO^3	15·29	34·53	1478·22
$NaNO^3$	40·39	91·16	
KNO^3	18·79	32·32	1330·92
NaCl	23·03	39·57	
K^2SO^4	4·99	7·19	1241·51
NaCl	25·52	36·71	
KCl	0·82	1·39	1329·74
NaCl	22·51	38·58	
KNO^3	18·33	31·44	
NaCl	12·65	26·44	1438·63
$NaNO^3$	25·68	53·68	
KNO^3	13·83	28·92	
K^2SO^4	3·19	4·69	1250·52
KCl	6·88	10·11	
NaCl	21·88	32·15	

Wärmecapacität von Flüssigkeiten.

Die *Wärmecapacität des Wassers* bei verschiedenen Temperaturen ist eingehend untersucht worden von V. REGNAULT (*Mémoires de l'académie* 1847, 21, 729 bis 748; *J. B.* 1847/48, 86). Die Wärmemenge, welche die Gewichtseinheit Wasser von t° bei dem Erkalten auf 0° verliert, ist ausgedrückt durch die Formel

$$Q = t + 0{\cdot}00002t^2 + 0{\cdot}0000003t^3$$

und die spec. Wärme c des Wassers bei t° durch

$$c = 1 + 0{\cdot}00004t + 0{\cdot}0000009t^2,$$

wobei die Wärmecapacität der Gewichtseinheit für eine Temperaturerhöhung von 10° auf 11° als Einheit genommen ist.

Hiernach ergeben sich die folgenden Werthe:

Wärmecapacität des Wassers.

Temperatur des Luftthermometers.	Wärmeabgabe von 1 kg zwischen t° und 0°.	Specifische Wärme mittlere zwischen 0° und t°.	Specifische Wärme bei t°.	Latente Wärme des gesättigten Dampfs von t°.
0	0·000		1·0000	606·5
10	10·002	1·0002	1·0005	599·5
20	20·010	1·0005	1·0012	592·6
30	30·026	1·0009	1·0020	585·7
40	40·051	1·0013	1·0030	578·7
50	50·087	1·0017	1·0042	571·6
60	60·137	1·0023	1·0056	564·7
70	70·210	1·0030	1·0072	557·6
80	80·282	1·0035	1·0089	550·6
90	90·281	1·0042	1·0109	543·5
100	100·500	1·0050	1·0130	536·5
110	110·641	1·0058	1·0153	529·4
120	120·806	1·0067	1·0177	522·3
130	130·997	1·0076	1·0204	515·1
140	141·215	1·0087	1·0232	508·0
150	151·462	1·0097	1·0262	500·7
160	161·741	1·0109	1·0294	493·6
170	172·052	1·0121	1·0328	486·2
180	182·398	1·0133	1·0364	479·0
190	192·779	1·0146	1·0401	471·6
200	203·200	1·0160	1·0440	464·3
210	213·660	1·0174	1·0481	456·8
220	224·162	1·0189	1·0524	449·4
230	234·708	1·0204	1·0568	441·9

Neuere Mittheilungen der Wärmecapacität des Wassers bei verschiedenen Temperaturen von L. Pfaundler und H. Platter (*Wien. Akad. Ber.* [2. Abth.] 1870, 62, 379; *J. B.* 1869, 93, 1870, 87), von Hirn (*Compt. rend.* 70, 592 u. 831; *J. B.* 1869, 92 u. 1870, 88), von Jamin u. Amaury (*Compt. rend.* 70, 661; *J. B.* 1869, 92), sowie nachträgliche Mittheilungen von Regnault (*Compt. rend.* 70, 664; *J. B.* 1869, 93) bestätigen die früheren obigen Ergebnisse, wonach die spec. Wärme des Wassers auch in der Nähe des Dichtigkeitsmaximums keine Unregelmäßigkeit zeigt, sondern sich bei niederen Temperaturen nur etwas rascher ändert als bei höheren.

Aus den oben S. 492 angeführten Versuchen von Regnault über die *spec. Wärme des Wassers bei verschiedenen Temperaturen* hat Bosscha (*Pogg.* 1874, Jubelbd. 549 bis 557) die nach seiner (s. S. 413 u. 417) Meinung bestehende Unsicherheit der Temperaturangaben auf Grund der von Regnault ausführlich mitgetheilten Beobachtungen selbst zu beseitigen versucht. Die nachfolgende Zusammenstellung giebt neben den Regnault'schen Werthen die verbesserten Werthe und ferner noch berechnete Werthe nach der Formel $C = 1 + \delta\left(\frac{T + t}{2} - 18\right)$, worin $\delta = 0{\cdot}00022$ gesetzt

wurde, als Mittel aus den 6 Gruppen, in welche BOSSCHA die 40 Beobachtungen von REGNAULT vertheilt hat.

Specifische Wärme des Wassers bei verschiedenen Temperaturen.

Temperaturgrenze.	Mittlere spec. Wärme nach REGNAULT.	Verbesserte spec. Wärme.	Berechnet nach der Formel.	Beob.-Rechnung.
110° bis 20°	1·0054	1·0112	1·0103	+0·0009
119° bis 23°	1·0063	1·0122	1·0117	+0·0005
134° bis 25°	1·0068	1·0126	1·0137	−0·0011
157° bis 26°	1·0085	1·0148	1·0163	−0·0015
173° bis 24°	1·0114	1·0176	1·0179	−0·0002
188° bis 29°	1·0157	1·0215	1·0200	−0·0015

Aus den hier zusammengestellten Zahlen ist ersichtlich, daß die Formel $c = 1 + 0·00022\,(t - 18^0)$ sich den Beobachtungen so genau anschließt als man von diesen Versuchen erwarten kann, während REGNAULT's (siehe S. 492) eigene Formel mit 3 Gliedern die von Ihm angenommenen Daten Seiner Beobachtung ziemlich ungenau darstellt. Nimmt man an, daß auch in der Nähe des Gefrierpunktes die spec. Wärme des Wassers sich nach demselben Gesetze ändert, so kann statt obiger Formel mit hinlänglicher Genauigkeit gesetzt werden $c = 0·00022t$, worin jetzt die spec. Wärme des Wassers bei 0° als Einheit angenommen ist.

Die *Wärmecapacität* einer Anzahl *von Flüssigkeiten* hat zuerst V. REGNAULT (*Mémoires de l'académie* 1862, 26, 262; *J. B.* 1863, 53) eingehender untersucht. Dieselbe nimmt im Allgemeinen sehr rasch mit der Temperatur zu, und die Wärmemenge, welche man der Gewichtseinheit der Flüssigkeiten zuführen muß, um ihre Temperatur von 0° auf t° zu bringen, drückt sich durch die Interpolationsformel aus $Q = At + Bt^2 + Ct^3$ und diejenige für eine Temperaturerhöhung von t° auf (t+1)° ist bestimmt durch

$$\frac{dQ}{dt} = A + 2Bt + 3Ct^2.$$

Wo es schwer war, 3 Versuche mit Erwärmungen zu hinreichend verschiedenen Temperaturen zu machen, hat man sich mit 2 Versuchen und hiernach mit der Formel

$$\frac{dQ}{dt} = A + 2Bt$$

begnügt.

In den nachstehenden Versuchs-Resultaten sind von den Constanten der Formel die Logarithmen angegeben. Ein nachgesetztes n deutet an, daß die Constante selbst negativ ist:

	log A.	log B.	log C.
Alkohol, absoluter	0·7384166 −1	0·0499296 −3	0·3436027 −6
Terpentinöl	0·6133977 −1	0·7919279 −4	0·1229947 −6 (n)
Schwefelkohlenstoff	0·3714961 −1	0·9112397 −5	
Aether	0·7234538 −1	0·4711026 −4	
Chloroform	0·3661435 −1	0·7051430 −5	
Cyanäther	0·7063600 −1	0·1032095 −3	
Essigäther	0·7221498 −1	0·7186791 −4	

	log A.		log B.	
Aethylenchlorid	0·4656676	—1	0·3420165	—4
Chlorkohlenstoff CCl^4	0·2966106	—1	0·9570618	—5
Petrolen	0·6203828	—1	0·6529106	—4
Aceton	0·7045201	—1	0·5982214	—4
Jodäthyl	0·2085549	—1	0·9164183	—5.

Von einigen Flüssigkeiten konnten nur die mittleren spec. Wärmen bestimmt werden:

Chloräthyl	0·42760	zwischen	—27·62°	und	+ 4·48°
Schwefeläthyl	0·47853	„	+20	„	70
Aethylenbromid	0·17553		+13	„	106
Benzol	0·43602		+20	„	70
Amylalkohol	0·69345		+10	„	117.

Die *Aenderung der Wärmecapacität von Flüssigkeiten mit der Temperatur* hat G. A. Hirn (*Ann. Chim. Phys.* [4] 10, 63, 91; *J. B.* 1867, 55) abgeleitet aus der Vergleichung der Abkühlung des Wassers mit derjenigen der betreffenden Flüssigkeiten. Er legt dabei den Satz mit zu Grunde, daß, wenn man die Temperatur (t) als constant voraussetzt, der in der Zeiteinheit durch die Gefäßwände erfolgende Wärmeverlust derselbe sein wird, welches auch die in dem Gefäß enthaltene Flüssigkeit sei. Unter Benutzung der schon von Regnault (vergl. S. 494) bezüglich der Wärmecapacität des Wassers, Zweifach-Chlorkohlenstoffs, Schwefelkohlenstoffs, Alkohols, Terpentinöls und Aethers bei dem Druck einer Atmosphäre erhaltenen Ergebnisse hat Hirn für die letzteren 5 Flüssigkeiten die folgenden Werthe für viel höhere Temperaturen erhalten:

Temperatur.	Spec. Wärme des Chlorkohlenstoffs.	Spec. Wärme des Schwefelkohlenstoffs.
30°	0·207202	0·23878
40°	0·2095997	0·242594
50°	0·211533	0·246143
60°	0·2133591	0·248967
70°	0·2149066	0·252141
80°	0·2162598	0·255309
90°	0·2177109	0·258496
100°	0·2195151	0·262172
110°	0·220726	0·264901
120°	0·221828	0·268137
130°	0·2236305	0·271404
140°	0·2260645	0·276782
150°	0·2291237	0·282198
160°	0·2327877	0·288195

Temperatur.	Spec. Wärme des Alkohols.	Spec. Wärme des Terpentinöls.
40°	0·59167637	0·46842116
80°	0·71125991	0·52421905
120°	0·85941613	0·57117195
160°	1·11389145	0·61257810
	des Aethers.	
40°	0·61965067	
70°	0·66128878	
100°	0·71586594	
130°	0·79512984	

Hiernach drückt sich die von der Gewichtseinheit für eine Temperaturerhöhung von 0^0 auf t^0 erforderte Wärmemenge durch folgende Gleichungen aus:

Schwefelkohlenstoff $q = 0{\cdot}22957866t + 0{\cdot}00016617369t^2 - 0{\cdot}000000071726047t^3 + 0{\cdot}00000000025683595t^4$.

Zweifach-Chlorkohlenstoff $q = 0{\cdot}1902982t + 0{\cdot}00032882528t^2 - 0{\cdot}0000019397407t^3 + 0{\cdot}0000000005267 44t^4$.

Aether $q = 0{\cdot}56396t + 0{\cdot}00079897t^2 - 0{\cdot}000002680042t^3 + 0{\cdot}0000000181292t^4$.

Alkohol $q = 0{\cdot}42292t + 0{\cdot}00274075t^2 - 0{\cdot}000013221t^3 + 0{\cdot}0000000506162t^4$.

Terpentinöl $q = 0{\cdot}40048004t + 0{\cdot}000938902t^2 - 0{\cdot}000001608486t^3 + 0{\cdot}0000000021473t^4$.

Die nach vorstehenden Gleichungen für Schwefelkohlenstoff und Zweifach-Chlorkohlenstoff für hohe Temperaturen berechneten Werthe von q zeigen nach Hirn erstaunlich geringe Unterschiede von denjenigen, welche sich aus den Gleichungen von Regnault (vergl. S. 494) ergeben; für Aether und Alkohol findet man dagegen bei entsprechender Vergleichung sehr beträchtliche Unterschiede.

Für die *specifische Wärme* k nachstehender Flüssigkeiten fand A. Winkelmann (*Pogg.* 150, 603; *J. B.* 1873, 59) aus den angestellten Einzelbeobachtungen die nachverzeichneten Ausdrücke:

Alkohol:

Spec. Gew. bei 16·03° = 0·7946,
Spec. Wärme $k_t = 0{\cdot}57321 + 0{\cdot}001443t + 0{\cdot}0000122t^2$, zwischen 3·82° und 28·18°.

Benzin:

Spec. Gew. bei 16·50° = 0·6986,
Spec. Wärme $k_t = 0{\cdot}5244 + 0{\cdot}000220t$, zwischen 3·32 und 19·06°.

Schwefelkohlenstoff:

Spec. Gew. bei 16·06° = 1·2665,
Spec. Wärme $k_t = 0{\cdot}2575 + 0{\cdot}000182t$, zwischen 4·47° und 18·62°.

Die spec. Wärme des *Broms* fand Andrews (*Pogg.* 75, 335; *J. B.* 1847/48, 86) zwischen 45° und 11° zu 0·107. —

Die spec. Wärme nachbenannter Flüssigkeiten hat H. Kopp (*Pogg.* 75, 98; *J. B.* 4847/48, 86) innerhalb der beigeschriebenen Temperaturen bestimmt:

Quecksilber	0·0332	44° u. 24°		Ameisenäther	0·513	39° u. 20
Holzgeist	0·645	43 „ 23		Essigholzäther	0·507	41 „ 21
Alkohol	0·615	43 „ 23		Essigäther	0·496	45 „ 21
Fuselöl	0·564	44 „ 26		Butterholzäther	0·487	45 „ 21
Ameisensäure	0·536	45 „ 24		Valerianholzäther	0·491	45 „ 21
Essigsäure	0·509	45 „ 24		Aceton	0·530	41 „ 20
Buttersäure	0·503	45 „ 21		Benzol	0·450	46 „ 19
Schwefelsäure	0·343	46 „ 21		Senföl	0·432	48 „ 23.

Die *spec. Wärme wässriger Lösungen* nebst deren *spec. Gewicht* hat J. Thomsen (*Pogg.* 142, 337; *J. B.* 1870, 95) eingehend untersucht, weil dieselbe bei allen thermochemischen Untersuchungen auf nassem Weg eine bedeutende Rolle spielt (und die schon vorliegenden Versuche nach einer Methode angestellt seien, die selbst bei sorgfältiger Ausführung keine genauen Resultate zu geben vermöge). Zunächst folgt eine Zusammenstellung der Versuchswerthe und dann die Zusammenfassung der hieraus sich ergebenden allgemeinen Resultate. Die nachstehenden Tabellen enthalten in der *ersten* Spalte die Anzahl der Wassermoleküle, die als Lösungsmittel für 1 Molekül der Substanz dient; in der *zweiten* Spalte die spec. Wärme; in der *dritten* das Molekül der Lösung, oder mehr correct das der chemischen Formel der Lösung entsprechende Gewicht; dieses ist als eine Summe der Molekülzahlen der gelösten Substanz und der

Lösungsmittel angegeben, weil dadurch die Vergleichung mit den in der *vierten* Spalte enthaltenen Producten aus diesen Zahlen mit der spec. Wärme erleichtert wird. Die *fünfte* Spalte enthält die Anzahl Wärmeeinheiten, um welche das oben gefundene Product größer ist als die Wärmemenge, welche die als Lösungsmittel dienende Wassermenge zur Erwärmung erfordern würde. Für sämmtliche Lösungen hat THOMSEN auch das spec. Gewicht bestimmt, es ist in der *sechsten* Spalte enthalten; die *siebente* Spalte enthält dann den Quotienten dieser Größe in das Molekülgewicht der Lösung, oder mit anderen Worten das Molekularvolum der Lösung; die *achte* Spalte enthält endlich, um wie viel das Volum größer ist als dasjenige des Wassers der Lösung. Durch diese Zusammenstellung läßt sich zugleich der Einfluß des Verdünnungsgrades auf die Molekularwärme betrachten und die gegenseitige Relation erkennen. Die in den Tafeln enthaltenen spec. Wärmen und spec. Gewichte gelten für die Temperatur von 18°.

Spec. Wärme wässriger Lösungen:

n	Spec. Wärme.	Molekül.	Molekular-wärme.	Differenz.	Spec. Gewicht.	Molekularvolum.	Differenz.
			Schwefelsäure, $SO^3 + nH^2O$:				
5	0·545	80 + 90	92·7	+ 2·7	1·4722	115·5	+ 25·5
10	0·700	80 + 180	182·0	+ 2·0	1·2870	202·0	+ 22·0
20	0·821	80 + 360	361·2	+ 1·2	1·1593	379·6	+ 19·6
50	0·918	80 + 900	900	0	1·0692	916·6	+ 16·6
100	0·956	80 + 1800	1797	— 3	1·0355	1815·5	+ 15·5
200	0·977	80 + 3600	3595	— 5	1·0180	3615·4	+ 15·4
			Salpetersäure, $NO^3H + nH^2O$:				
10	0·768	63 + 180	186·6	+ 6·6	1·1542	210·5	+ 30·5
20	0·849	63 + 360	359·1	— 0·9	1·0851	389·8	+ 29·8
50	0·930	63 + 900	896	— 4	1·0360	929·5	+ 29·5
100	0·963	63 + 1800	1794	— 6	1·0185	1829·2	+ 29·2
200	0·982	63 + 3600	3597	— 3	1·0094	3629·0	+ 29·0
			Chlorwasserstoffsäure, $HCl + nH^2O$:				
10	0·749	36·5 + 180	162·2	—17·8	1·0832	199·9	+ 19·9
20	0·855	36·5 + 360	338·9	—21·9	1·0456	379·2	+ 19·2
50	0·932	36·5 + 900	873	—27	1·0193	918·8	+ 18·8
100	0·964	36·5 + 1800	1770	—30	1·0100	1818·5	+ 18·5
200	0·979	36·5 + 3600	3561	—39	1·0052	3617·7	+ 17·7
			Weinsäure, $C^4H^6O^6 + nH^2O$:				
10	0·745	150 + 180	246	+66	1·2409	265·9	+ 85·9
25	0·856	150 + 450	513	+63	1·1229	534·3	+ 84·3
50	0·911	150 + 900	957	+57	1·0677	983·4	+ 83·4
100	0·952	150 + 1800	1856	+56	1·0358	1882·5	+ 82·5
200	0·975	150 + 3600	3656	+56	1·0186	3681·3	+ 81·3
			Natriumhydrat, $NaOH + nH^2O$:				
7½	0·847	40 + 135	148·2	+13·2	1·2576	139·2	+ 4·2
15	0·878	40 + 270	272·2	+ 2·2	1·1450	270·7	+ 0·7
30	0·919	40 + 540	533	— 7	1·0782	537·9	— 2·1
50	0·942	40 + 900	885	—15	1·0486	896·4	— 3·6
100	0·968	40 + 1800	1781	—19	1·0246	1795·9	— 4·1
200	0·983	40 + 3600	3578	—22	1·0124	3594·8	— 5·2

n	Spec. Wärme.	Molekül.	Molekularwärme.	Differenz.	Spec. Gewicht.	Molekularvolum.	Differenz.
			Kaliumhydrat, $KOH + nH^2O$:				
30	0·876	56 + 540	522	— 18	1·0887	547·5	+ 7·5
50	0·916	56 + 900	876	— 24	1·0550	906·3	+ 6·3
100	0·954	56 + 1800	1770	— 30	1·0284	1804·9	+ 4·9
200	0·975	56 + 3600	3565	— 35	1·0144	3604·1	+ 4·1
			Ammoniumhydrat, $NH^4, OH + nH^2O$:				
30	0·997	35 + 540	573	+ 33	0·9878	582·1	+ 42·1
50	0·999	35 + 900	934	+ 34	0·9927	941·9	+ 41·9
100	0·999	35 + 1800	1833	+ 33	0·9967	1841·2	+ 41·2
			Chlornatrium, $NaCl + nH^2O$:				
10	0·791	58·5 + 180	188·5	+ 8·5	1·1872	200·9	+ 20·9
20	0·863	58·5 + 360	361·0	+ 1·0	1·1033	379·3	+ 19·3
30	0·895	58·5 + 540	536	— 4	1·0718	558·4	+ 18·4
50	0·931	58·5 + 900	892	— 8	1·0444	917·8	+ 17·8
100	0·962	58·5 + 1800	1788	— 12	1·0234	1816·1	+ 16·1
200	0·978	58·5 + 3600	3578	— 22	1·0118	3616·0	+ 16·0
			Chlorkalium, $KCl + nH^2O$:				
15	0·761	74·6 + 270	262·4	— 7·6	1·1468	300·4	+ 30·4
30	0·850	74·6 + 540	522·4	— 17·4	1·0800	569·0	+ 29·0
50	0·904	74·6 + 900	881	— 19	1·0496	928·2	+ 28·2
100	0·948	74·6 + 1800	1775	— 25	1·0258	1827·3	+ 27·3
200	0·970	74·6 + 3600	3565	— 35	1·0136	3625·0	+ 25·0
			Chlorammonium, $NH^4 . Cl + nH^2O$:				
7½	0·760	53·5 + 135	143·3	+ 8·3	1·0718	175·9	+ 40·9
10	0·773	53·5 + 180	181·6	+ 1·6	1·0664	219·0	+ 39·0
25	0·881	53·5 + 450	443·6	— 6·4	1·0314	488·2	+ 38·2
50	0·937	53·5 + 900	893	— 7	1·0167	937·8	+ 37·8
100	0·966	53·5 + 1800	1791	— 9	1·0086	1837·7	+ 37·7
200	0·982	53·5 + 3600	3588	— 12	1·0044	3637·6	+ 37·6
			Salpeters. Natron, $NaNO^3 + nH^2O$:				
10	0·769	85 + 180	203·8	+ 23·8	1·2474	212·5	+ 32·5
25	0·863	85 + 450	461·7	+ 11·7	1·1137	480·4	+ 30·4
50	0·918	85 + 909	904	+ 4	1·0600	929·2	+ 29·2
100	0·950	85 + 1800	1791	— 9	1·0311	1828·2	+ 28·2
200	0·975	85 + 3600	3593	— 7	1·0160	3627·0	+ 27·0
			Salpeters. Kali, $KNO^3 + nH^2O$:				
25	0·832	101 + 450	458·4	+ 8·4	1·1228	490·7	+ 40·7
50	0·991	101 + 900	902	+ 2	1·0651	939·8	+ 39·8
100	0·942	101 + 1800	1791	— 9	1·0336	1839·2	+ 39·2
200	0·966	101 + 3600	3575	— 25	1·0173	3638·3	+ 38·3
			Salpeters. Ammoniak, $NH^4 . NO^3 + nH^2O$:				
5	0·697	80 + 90	118·7	+ 28·7	1·2046	141·1	+ 51·1
20	0·859	80 + 360	378·0	+ 18	1·0743	409·6	+ 49·6
50	0·929	80 + 900	910	+ 10	1·0331	948·6	+ 48·6
100	0·962	80 + 1800	1808	+ 8	1·0180	1846·8	+ 46·8
			Kohlens. Natron, $Na^2O . CO^2 + nH^2O$:				
50	0·896	106 + 900	901	+ 1	1·1131	903·8	+ 3·8
100	0·933	106 + 1800	1778	— 22	1·0593	1799·3	— 0·7
200	0·958	106 + 3600	3550	— 50	1·0306	3596·0	— 4·0

n	Spec. Wärme.	Molekül.	Molekularwärme.	Differenz.	Spec. Gewicht.	Molekularvolum.	Differenz.
			Schwefels. Natron, $Na^2O . SO^3 + nH^2O$:				
65	0·892	142 + 1170	1170	0	1·1010	1191·6	+ 21·6
100	0·920	142 + 1800	1787	— 13	1·0675	1819·5	+ 19·2
200	0·955	142 + 3600	3574	— 26	1·0350	3615·4	+ 15·4
			Schwefels. Ammoniak, $Am^2O . SO^3 + nH^2O$:				
30	0·820	132 + 540	551	+ 11	1·1148	602·8	+ 62·8
50	0·871	132 + 900	899	— 1	1·0774	957·6	+ 57·6
100	0·924	132 + 1800	1785	— 15	1·0420	1854·1	+ 54·1
200	0·959	132 + 3600	3576	— 21	1·0214	3653·8	+ 53·8
			Schwefels. Magnesia, $MgO . SO^3 + nH^2O$:				
20	0·744	120 + 360	357	— 3	1·2864	373·1	+ 13·1
50	0·857	120 + 900	874	— 26	1·1253	906·4	+ 6·4
100	0·917	120 + 1800	1761	— 39	1·0649	1803·0	+ 3·0
200	0·952	120 + 3600	3541	— 59	1·0334	3599·8	— 0·2
			Essigs. Natron, $NaO . C^2H^3O + nH^2O$:				
20	0·884	82 + 360	391	+ 31	1·0993	402·1	+ 42·1
50	0·938	82 + 900	921	+ 21	1·0442	940·4	+ 40·4
100	0·965	82 + 1800	1817	+ 17	1·0230	1839·7	+ 39·7
200	0·983	82 + 3600	3620	+ 20	1·0120	3638·3	+ 38·3
			$n + 200\ H^2O$:				
KBr	0·962	119 + 3600	3578	— 22	1·0236	3633	+ 33
AmBr	0·968	98 + 3600	3580	— 20	1·0154	3642	+ 42
NaJ	0·954	150 + 3600	3578	— 22	1·0318	3634	+ 34
KJ	0·950	166 + 3600	3578	— 22	1·0355	3644	+ 44
AmJ	0·963	145 + 3600	3606	+ 6	1·0248	3654	+ 54
$BaCl^2$	0·932	208 + 3600	3549	— 51	1·0502	3626	+ 26
$CaCl^2$	0·957	111 + 3600	3551	— 49	1·0253	3619	+ 19
K^2O, SO^3	0·940	174 + 3600	3548	— 52	1·0380	3636	+ 36
ZnO, SO^3	0·947	161 + 3600	3562	— 38	1·0455	3598	— 2
FeO, SO^3	0·951	152 + 3600	3578	— 32	1·0418	3603	+ 3
CuO, SO^3	0·953	159 + 3600	3583	— 17	1·0444	3999	— 1
BaO, N^2O^5	0·933	261 + 3600	3602	+ 2	1·0584	3648	+ 48
PbO, N^2O^5	0·919	331 + 3600	3613	+ 13	1·0771	3649	+ 49

Das als Molekularwärme der Flüssigkeit bezeichnete Product der spec. Wärme in die Molekülzahl in der vierten Spalte giebt diejenige Wärmemenge, welche nöthig ist, um das Molekül um einen Grad zu erwärmen. Die Zahlen drücken auch das *calorische Aequivalent* der Flüssigkeit aus, oder diejenige Wassermenge, welche zur Erwärmung dieselbe Wärmemenge erfordert, als das Molekül der Lösung. Von diesem Standpunkte betrachtet, bieten diese Zahlen mehrere interessante Beziehungen. Das calorische Aequivalent der Flüssigkeit weicht in der Mehrzahl von Fällen nur wenig von der in der Flüssigkeit enthaltenen Wassermenge ab. So zeigt z. B. die Schwefelsäure mit 5 Molekülen Wasser ein calorisches Aequivalent von 92·7, während das in der Lösung enthaltene Wasser 90 beträgt und das Molekül selbst 170 wiegt; mit anderen Worten, eine Lösung von 80 g wasserfreier Schwefelsäure in 90 g

Wasser erfordert zur Erwärmung nur so viel Wärme als 92·7 g Wasser. Bei einer Säure mit 50 Molekülen Wasser ist das calorische Aequivalent eben gleich der Wassermenge 50 . 18 = 900. Wird aber die Säure noch stärker verdünnt, so tritt die merkwürdige Erscheinung ein, daß die Lösung ein geringeres calorisches Aequivalent besitzt, als der in ihr enthaltenen Wassermenge entspricht. Die Zahlen der fünften Spalte, welche diese Differenzen zwischen dem calorischen Aequivalent der Lösung und der in ihr enthaltenen Wassermenge ausdrücken, sind deshalb gewöhnlich anfangs positiv, bei stärkerer Verdünnung aber negativ. In einzelnen Fällen, wie bei der Chlorwasserstoffsäure und dem Kaliumhydrat, sind die Zahlen schon von Anfang an negativ; es bedarf z. B. die 10 Molekülen Wasser enthaltende Chlorwasserstoffsäure 10 Proc. weniger Wärme zur Erwärmung, als das in ihr enthaltene Wasser. In anderen Fällen sind die Differenzen durchgehend positiv, aber doch in abnehmender Größe bei stärkerem Verdünnungsgrade.

Aus den von Thomsen gemachten Bestimmungen der *spec. Gewichte* geht übereinstimmend mit den älteren Erfahrungen hervor, daß wenn eine wässrige Lösung mit Wasser gemischt wird, eine Contraction entsteht, z. B. 207·7 Volume Natronlösung von der Zusammensetzung $NaO + 15H^2O$ mit 15 Molekülen oder 270 Volumen Wasser gemischt geben nicht 540·7, sondern 537·9 Volume. Aus den Untersuchungen der *spec. Wärme* geht hervor, daß wenn eine wässrige Lösung mit Wasser gemischt wird, eine Lösung entsteht, deren Molekularwärme geringer ist als die Summe der Molekularwärmen der gemischten Flüssigkeiten; die genannte Natriumlösung bedarf z. B. zur Erwärmung 272·7 Wärmeeinheiten, gemischt mit 270 g Wasser bedarf sie zur Erwärmung nicht 542·7, sondern nur 533 Wärmeeinheiten. Das Molekularvolum und die Molekularwärme solcher Mischungen sind demnach stets geringer als die Summen der entsprechenden Werthe ihrer Bestandtheile; nur beim Ammoniumhydrat sind die Differenzen so klein, daß sie nicht entscheidend sind. — Beim Mischen von Lösungen verschiedener Körper, wie Säuren und Alkalien, tritt sowohl eine Aenderung des Volums als der Molekularwärme ein; auch zeigt sich ein genauer Zusammenhang der Erscheinungen. Aus den oben gefundenen Molekularwärmen und Molekularvolumen der Schwefel-, Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure, des Natrium-, Kalium- und Ammoniumhydrats und der aus diesen Körpern gebildeten neun Salze zeigt sich einerseits, daß die bei der Neutralisation entstandene Lösung eine größere Wärmemenge zu ihrer Erwärmung erfordert als die getrennten Lösungen, wenn die Lösungen ein Natrium- oder Kaliumsalz bilden, dagegen eine geringere Wärmemenge, wenn die Basis Ammoniumhydrat ist, und andererseits, daß bei der Neutralisation des Kali und Natron eine Ausdehnung stattfindet, bei der Neutralisation des Ammoniaks dagegen eine Contraction. Die Uebereinstimmung ist so überraschend und so deutlich, daß bezüglich des innigen Zusammenhanges der spec. Wärme und des spec. Gewichtes der wässrigen Lösungen durchaus kein Zweifel obwalten kann.

Ferner ist die *specifische Wärme einiger Lösungen* von C. Marignac

(*N. Arch. ph. nat.* 39, 217 bis 249; *J. B.* 1870, 105) untersucht worden. In den folgenden Zusammenstellungen der Resultate bezeichnet: n die Anzahl der Wassermoleküle auf ein Molekül gelöster Substanz; c die spec. Wärme der Lösung, bezogen auf die Gewichtseinheit; p das Molekulargewicht der Lösung; C = pc die Molekularwärme, sowohl die beobachtete als auch die nach einer für jeden Fall angegebenen empirischen Formel berechnete.

Spec. Wärme der Lösungen von *Schwefelsäure*: $H^2O, SO^3 + n Aq.$:

n	c [1])	p	C beobachtet	C berechnet	C—18n
0	0·3315	98	32·5		
5	0·5764	188	108·4	108·4	+ 18·4
10	0·7212	278	200·5	205·5	20·5
15	0·7919	368	291·4	290·2	20·2
25	0·8537	548	468	468	18
50	0·9155	998	914	914	14
100	0·9545	1898	1812	1812	12
200	0·9747	3698	3604	3610	10
400	0·9878	7298	7209	7209	9

$$C = 18n + 8·58 + \frac{334·8}{n} - \frac{2882}{n^2} + \frac{7262}{n^2}.$$

[1]) Zwischen 16 und 20°.

Spec. Wärme der Lösungen von *Natriumsulfat*: $Na^2O, SO^3 + n Aq.$:

n	c	p	C beobachtet	C berechnet	C—18n
50	0·8890	1042	926·3	926·3	+ 26·3
100	0·9343	1942	1815	1815	15
200	0·9625	3742	3602	3602	2
400	0·9805	7342	7199	7193	— 7

$$C = 18n - 16·34 + \frac{4094}{n} - \frac{98000}{n^2}$$

Spec. Wärme der Lösungen von *Natriumsulfat*: $\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O.SO^3 + nAq.$:

n	c	p	C beobachtet	C berechnet	C—18n
25	0·8683	570	495	495	+ 45
50	0·9146	1020	933	933	33
100	0·9497	1920	1823	1823	23
200	0·9719	3720	3615	3618	18

$$C = 18n + 11·65 + \frac{1292}{n} - \frac{11500}{n^2}.$$

Spec. Wärme der Lösungen von *Chlorwasserstoffsäure*: $HCl + n Aq.$:

n	c	p	C beobachtet	C berechnet	C—18n
6·25	0·6687	149	99·6	99·6	— 12·9
12·5	0·7861	261·5	206·1	206·1	— 18·9
25	0·8787	486·5	427·5	436·8	— 23·2
50	0·9336	936·5	874·3	874·3	— 25·7
100	0·9650	1836·5	1772	1773	— 27
200	0·9835	3636·5	3576	3572	— 28

$$C = 18n - 28·39 + \frac{1292}{n} - \frac{268}{n^2}.$$

Spec. Wärme der Lösungen von *Natriumchlorid:* NaCl + n Aq.:

n	c	p	C beobachtet	C berechnet	C—18n
12·5	0·8100	283·5	229·6	229·6	+ 4·6
25	0·8760	509·5	445·5	445·5	— 4·5
50	0·9280	958·5	889·5	888·3	— 11·7
100	0·9596	1858·5	1783	1784	— 16
200	0·9782	3658·5	3578	3582	— 18

$$C = 18n - 20{\cdot}45 + \frac{481}{n} - \frac{2100}{n^2}.$$

Spec. Wärme der Lösungen von *Zucker:* $C^{12}H^{22}O^{11}$ + n Aq.:

n	c	p	C	C—18n
25	0·7558	792	598·6	148
50	0·8425	1242	1046	146
100	0·9081	2142	1947	147
200	0·9500	3942	3745	145
400	0·9742	7542	7347	147.6

Specifische Wärme der Lösungen von *Schwefel in Schwefelkohlenstoff:* $S + nCS^2$:

n	c	p	C	C—18·1n
1	0·229	108	24·7	6·6
2	0·232	184	42·8	6·6
4	0·232	336	77·9	5·5
10	0·235	792	186·0	5·0.

Spec. Wärme der Lösungen von *Phosphor in Schwefelkohlenstoff:* $P + nCS^2$:

n	c	p	C	C—18·1n
1/4	0·219	50	10·9	6·4
1/2	0·222	69	15·3	6·3
1	0·225	107	24·2	6·1
2	0·229	183	41·9	5·7
4	0·2295	335	76·9	4·5

Spec. Wärme der Lösungen von *Jod in Schwefelkohlenstoff:* $J + nCS^2$

n	c	p	C	C—18·1n
10	0·219	887	194	13
20	0·226	1647	376	14

Specifische Wärme einer Lösung von *Brom in Schwefelkohlenstoff:* $Br + CS^2$:

n	c	p	C
1	0·174	156	27·1

Alle diese letzteren Lösungen zeigen ein sehr verschiedenes Verhalten von den wässrigen Lösungen der Säuren und Salze. Die Molekularwärme der Brom-Schwefelkohlenstoffmischung ist genau die Summe der Molekularwärmen der beiden gemischten Flüssigkeiten. Ebenso löst

sich das Jod in Schwefelkohlenstoff ohne merkliche Verringerung seiner spec. Wärme im geschmolzenen Zustand. Kommt eine Verringerung vor, wie für den Schwefel und Phosphor, so bewegt sie sich in engen Grenzen und niemals wird die Molekularwärme der Lösungen geringer als diejenige des Lösungsmittels allein. — Indem MARIGNAC erwähnt, daß die Wärmecapacität einer Alkohol-Wasser-Mischung größer ist als diejenige der Bestandtheile und daß nach obigen Untersuchungen die Zuckerlösungen eine derjenigen der Bestandtheile gleiche Wärmecapacität besitzen, hält Er die Verringerung der Wärmecapacität einer Lösung beim Zumischen von Wasser für eine sehr allgemeine Thatsache, und ist geneigt, die Aenderung der Wärmecapacität mit der Temperatur einer Aenderung der chemischen Constitution zuzuschreiben.

Für die *Wärmecapacität von drei Schwefelsäurehydraten* (vgl. S. 497 u. 501) hat auch L. PFAUNDLER (*Deutsche Ges. Ber.* 1870, 798; *J. B.* 1870, 88) die nachfolgenden Zahlen gefunden. Nach denselben steigt die Wärmecapacität mit dem Wassergehalt und mit der Temperatur, und die Veränderlichkeit mit der Temperatur ist am größten beim Monohydrat und verringert sich sehr rasch bei den folgenden Hydraten:

Temperaturintervall v. 22° bis	*Specifische Wärme*			*Molekularwärme*		
	SH^2O^4	$SH^2O^4+H^2O$	$SH^2O^4+2H^2O$	SH^2O^4	$SH^2O^4+H^2O$	$SH^2O^4+2H^2O$
60°	—	—	0·442	—	—	59·228
70	—	0·444	0·446	—	51·504	59·764
80	0·355	0·447	0·450	34·790	51·852	60·300
90	0·356	0·450	0·455	34·888	51·200	60·970
100	0·358	0·454	0·459	35·084	52·664	61·506
110	0·359	0·458	0·462	35·182	53·128	61·908
120	0·360	0·461	0·466	35·280	53·476	62·444
130	0·362	0·465	0·470	35·476	53·940	62·980
140	0·364	0·469	0·474	35·672	54·404	63·516
150	0·365	0·472	0·478	35·770	54·752	64·032
160	0·367	0·475	0·482	35·966	55·100	64·588
170	0·370	0·479	—	36·260	55·564	—
180	—	0·482	—	—	55·912	—

Bestimmungen der *spec. Wärmen von Salzlösungen bei verschiedenem Salzgehalt* sind von J. H. SCHÜLLER (*Pogg.* 136, 70, 235; *J. B.* 1870, 93) ausgeführt worden, im Wesentlichen nach dem Verfahren von H. KOPP (*Ann. Pharm. Suppl.* 3, 1, 289; *J. B.* 1864, 37), jedoch mit den von WÜLLNER (*Pogg.* 133, 293; *J. B.* 1868, 67) angegebenen Abänderungen. In folgenden Tabellen sind die Ergebnisse zusammengestellt. Dieselben bedeuten die mittleren spec. Wärmen, zwischen den Temperaturgrenzen der Versuche.

1. Specifische Wärme der Kochsalzlösungen:

Salz-Proc.	5	10	15	20	25	30	33·6	35
Spec. Wärme	0·9306	0·8909	0·8606	0·8304	0·8079	0·7897	0·7752	0·7713

2. Specifische Wärme der Chlorkaliumlösungen:

Salz-Proc.	4	8	12	16	20	24	28	32
Spec. Wärme	0·9558	0·9140	0·8876	0·8503	0·8195	0·7935	0·7680	0·7476

3. Specifische Wärme der Chlorammoniumlösungen:

Salz-Proc.	10	20	30	37
Spec. Wärme	0·9100	0·8403	0·7946	0·7644

4. Specifische Wärme der Lösungen des schwefels. Natrons:

Salz-Proc.	40	30	25	20	15	10
Spec. Wärme	0·8074	0·8320	0·8523	0·8704	0·8959	0·9253

5. Specifische Wärme der Jodnatriumlösungen:

Salz-Proc.	40	30	20	10
Spec. Wärme	0·7343	0·7811	0·8408	0·9135

6. Spec. Wärme der Lösungen des salpeters. Natrons:

Salz-Proc.	50	40	30	20	10
Spec. Wärme	0·7673	0·7998	0·8341	0·8768	0·9320

7. Specifische Wärme der Lösungen des salpeters. Kalis:

Salz-Proc.	30	20	10
Spec. Wärme	0·8090	0·8589	0·9182

Irgend eine Beziehung zwischen den specifischen Wärmen der Lösungen und den sonstigen Eigenschaften der Salze läßt sich nach Schüller nicht erkennen.

Einige *Flüssigkeitsgemische* und vorher die zu mischenden Bestandtheile hat J. H. Schüller (*Pogg. Ergänzungsbd.* 5, 116 bis 146 u. 192 bis 221; *J. B.* 1870, 89) auf ihre *spec. Wärme* untersucht. Die in den folgenden Tabellen mitgetheilten Ergebnisse c sind Mittel aus mehreren, meistens 8 bis 10, Versuchswerthen; c_1 bedeutet die aus der Wärmecapacität der Bestandtheile berechnete mittlere spec. Wärme einer Mischung.

Specifische Wärme des absoluten *Alkohols*.

Temperaturintervall	c
16° bis 30°	0·6019
16 „ 35	0·6067
16 „ 40·5	0·6120

Diese 3 gefundenen Werthe reichen hin, zur Bestimmung der Constanten einer der Regnault'schen (*J. B.* 1863, 53) gleichgebauten Interpolationsformel. Dieselbe lautet:

$$c = 0{\cdot}5585 + 0{\cdot}00093195\,t + 0{\cdot}0000003463\,t^2.$$

Specifische Wärme des reinen *Schwefelkohlenstoffs.*

Temperaturintervall	c
14° bis 29·5°	0·2468

Specifische Wärme des zu den Mischungen benutzten *Schwefelkohlenstoffs.*

Temperaturintervall	c
15° bis 30°.	0·2442

Specifische Wärme des *Chloroforms.*

Temperaturintervall	c
16° bis 35°	0·2337
18 „ 30	0·2331

Specifische Wärme des *Benzins.*

Temperaturintervall	c
19·5° bis 30·5°	0·4158
19·5 „ 35·5	0·4194
20 „ 41	0·4237

Demnach wird die spec. Wärme c des Benzins bei irgend einer emperatur t dargestellt durch die Gleichung

$$c = 0{\cdot}3798 + 0{\cdot}00072\,t.$$

Bei sämmtlichen untersuchten *Alkoholgemischen* ist die durch Beachtung gefundene spec. Wärme c größer als die aus der Wärmecapaät der Mischungsbestandtheile berechnete mittlere c_1 und kann sogar ößer sein als die spec. Wärme desjenigen Bestandtheils, der die gröre spec. Wärme hat. Mit steigendem Alkoholgehalt nimmt das Verltniß der wahren zur mittleren spec. Wärme zuerst stark zu bis zu em größten Werth, hierauf nimmt dasselbe ab, zuerst etwas stärker, nn immer langsamer, und nähert sich allmählich wieder dem Werthe 1.

ec. Wärme der *Alkohol-Wasser-Gemische* (vergl. S. 503, 507, 508).

Alkohol in 100 Mischung.	c	c^1	$\frac{c}{c^1}$
14·90	1·0391	0·9424	1·1026
20·00	1·0456	0·9227	1·1331
22·56	1·0436	0·9128	1·1433
28·56	1·0354	0·8896	1·1639
35·22	1·0076	0·8638	1·1665
44·35	0·9610	0·8285	1·1599
49·46	0·9162	0·8103	1·1307
49·93	0·9096	0·8061	1·1284
54·09	0·8826	0·7909	1·1159
54·45	0·8793	0·7895	1·1139
58·17	0·8590	0·7751	1·1082
73·90	0·7771	0·7172	1·0771
83·00	0·7168	0·6817	1·0515

Specifische Wärme der *Alkohol-Schwefelkohlenstoff-Gemische.*

Alkohol in 100 Mischung.	c	c_1	$\frac{c}{c_1}$
16·04	0·3371	0·3016	1·1177
20·06	0·3560	0·3160	1·1266
30·06	0·3989	0·3517	1·1342
35·00	0·4133	0·3693	1·1164
40·53	0·4237	0·3881	1·0917
48·64	0·4471	0·4162	1·0742
59·30	0·4808	0·4564	1·0535
70·90	0·5138	0·4966	1·0346

Specifische Wärme der *Alkohol-Chloroform-Gemische.*

Alkohol in 100 Mischung.	c	c_1	$\frac{c}{c_1}$
16·75	0·3348	0·2962	1·1303
28·77	0·3919	0·3410	1·1495
33·92	0·4130	0·4602	1·1466
39·78	0·4315	0·3821	1·1290
47·00	0·4539	0·4090	1·1098
56·46	0·4841	0·4443	1·0896
72·80	0·5331	0·5052	1·0552

Specifische Wärme der *Alkohol-Benzin-Gemische.*

Alkohol in 100 Mischung.	c	c_1	$\frac{c}{c_1}$
20·43	0·5022	0·4574	1·0979
25·45	0·5112	0·4646	1·1003
32·54	0·5268	0·4816	1·0939
48·74	0·5465	0·5139	1·0634
57·85	0·5565	0·5283	1·0534
66·89	0·5666	0·5455	1·0387
80·15	0·5862	0·5712	1·0271

Gemäß den nachfolgenden Beobachtungswerthen, ist anzunehme daß bei *Chloroform-Benzin-Gemischen*, ebenso wie bei *Chloroform-Sch felkohlenstoff-* und bei *Schwefelkohlenstoff-Benzin-Gemischen* die spe Wärmen gleich sind den mittleren spec. Wärmen der Mischungsbesta theile.

Spec. Wärme der *Chloroform-Schwefelkohlenstoff-Gemische.*

Schwefelkohlenstoff auf 100 Chloroform.	c	c_1	$\frac{c}{c_1}$	$c - c_1$
24·63	0·2358	0·2354	1·0017	+ 0·0004
55·46	0·2362	0·2370	0·9966	— 0·0008
103·42	0·2396	0·2388	1·0034	+ 0·0008
125·81	0·2399	0·2393	1·0025	+ 0·0006
141·63	0·2391	0·2396	0·9980	— 0·0005
210·12	0·2389	0·2406	0·9930	— 0·0017
293·82	0·2416	0·2414	1·0008	+ 0·0002

Spec. Wärme der *Schwefelkohlenstoff-Benzin-Gemische.*

Schwefelkohlenstoff auf 100 Benzin.	c	c_1	$\frac{c}{c_1}$	$c-c_1$
43·70	0·3622	0·3633	0·9970	— 0·0011
92·5 !	0·3332	0·3333	0·9998	— 0·0001
222·36	0·2787	0·2973	1·0047	+ 0·0014
363·50	0·2792	0·2788	1·0014	+ 0·0004

Spec. Wärme der *Chloroform-Benzin-Gemische.*

Benzin auf 100 Chloroform.	c	c_1	$\frac{c}{c_1}$	$c-c_1$
24·20	0·2702	0·2700	1·0007	+ 0·0002
50·50	0·2959	0·2959	1·0000	0·0000
75·74	0·3147	0·3136	1·0035	+ 0·0014
97·10	0·3257	0·3252	1·0015	+ 0·0005
196·62	0·3556	0·3563	0·9990	— 0·0007
294·66	0·3727	0·3726	1·0002	+ 0·0001
388·66	0·3793	0·3814	0·9950	+ 0·0021

Nachdem bei allen Gemischen, die keinen Alkohol enthalten, sich herausgestellt hat, daß die spec. Wärmen der Flüssigkeiten, wenn sie gemischt werden, sich nicht ändern, darf die Vermehrung der spec. Wärmen, welche sich bei den Alkoholgemischen fand, nur dem Einflusse des *Alkohols* zugeschrieben werden. Außer dem Alkohol scheint nach Versuchen von Bussi und Buignet (vergl. bei „Lösungswärmen") *Aether* einen ähnlichen Einfluß zu haben.

Jamin und Amaury (*Compt. rend.* 70, 1237; *J. B.* 1870, 93) fanden folgende

Spec. Wärmen von *Alkohol-Wasser-Gemischen:*

Wassergehalt.	Spec. Wärme.
0	0·580 + 0·00340t
0·16	0·720 + 0·00310t
0·33	0·840 + 0·00300t
0·50	0·940 + 0·00280t
0·66	1·030 + 0·00250t
0·75	1·055 + 0·00220t
0·83	1·065 + 0·00205t
0·916	1·060 + 0·00200t
1·00	1·000 + 0·00110t.

Für Aethylalkohol-Wasser-Gemische haben A. Dupré und F. J. M. Page (*Phil. Trans.* 1869, 591 bis 614; *J. B.* 1869, 95) die spec. Wärme und Mischungswärme, die Siedepunkte und Capillarattraction, die Wärmeausdehnung und Zusammendrückbarkeit untersucht. Nachstehende Tabellen enthalten die Ergebnisse. Die „berechneten" Werthe sind unter der Voraussetzung abgeleitet, daß der Einfluß eines Bestandtheils der Mischung auf die betreffende Eigenschaft proportional seiner Gewichtsmenge sei.

Spec. Wärme der Alkohol-Wasser-Gemische (vergl. S. 503, 505, 507).

Gew. Proc. an absol. Alkohol.	Specifische Wärme bezogen auf Wasser = 100.		Unterschied.
	gefunden	berechnet.	
5	101·502		
10	103·576	96·043	+ 7·533
20	104·362	92·086	12·276
30	102·602	88·129	14·473
40	96·805	84·172	12·633
45	94·192	82·193	11·999
50	90·633	80·215	10·418
60	84·332	76·258	8·074
70	78·445	72·301	6·144
80	71·690	68·344	3·346
90	65·764	64·387	1·377
100	60·430		

Mischungswärme für Alkohol und Wasser.

Gew.-Proc. an absolutem Alkohol.	Calorien für 5 g Mischung.
90	7·7015
80	12·4775
70	18·8200
60	27·2620
50	35·5850
45	38·3095
40	44·8630
30	47·9800
20	43·9545
10	26·6850

Siedepunkt der Alkohol-Wasser-Gemische.

Gew.-Proc. an absol. Alkohol.	Siedepunkt		Unterschied.
	beobachtet.	berechnet.	
0	99·4		
10	90·98	97·25	—6·27
20	86·50	95·10	—8·60
30	84·01	92·95	—8·94
40	82·52	90·90	—8·38
45	81·99	89·72	—7·73
50	81·33	88·60	—7·27
60	80·47	86·50	—6·03
70	79·61	84·35	—4·74
80	78·84	82·20	—3·36
90	78·01	80·05	—2·04
100	77·89		

Capillarerhebung der Alkohol-Wasser-Gemische in einer Röhre von 0·584 mm Durchmesser, bei 16°.

Gew.-Proc. Alkohol.	Höhe beobachtet.	Höhe bezogen auf Wasser = 100.	Relative Molekularattraction.	Höhe berechnet.	Unterschied.
0	49·47	100	100	100	
10	34·22	69·17	68·07	93·11	—25·04
20	27·92	56·43	54·83	86·22	31·39
30	23·84	48·19	46·15	79·34	33·19
40	22·41	45·30	42·56	72·45	29·89
45	21·64	43·74	40·64	69·00	28·36
50	21·24	42·93	39·43	65·56	26·13
60	20·93	42·30	37·89	58·68	20·79
70	20·66	41·76	36·42	51·79	15·37
80	20·43	41·29	35·03	44·90	9·87
90	20·06	40·54	33·35	38·02	4·67
100	19·40	39·21	31·13	31·13	

Ausdehnung der Alkohol-Wasser-Gemische abgeleitet aus den beobachteten spec. Gewichten.

Gew.-Proc. Alkohol.	Volum bei 10°.	Volum bei 20° gefunden.	Volum bei 20° berechnet.	Unterschied.
0	100	100·154	100·154	
10	100	100·212	100·272	— 0·060
20	100	100·405	100·386	+ 0·019
30	100	100·632	100·489	+ 0·143
40	100	100·783	100·601	+ 0·182
45	100	100·827	100·652	+ 0·175
50	100	100·868	100·700	+ 0·168
59·77	100	100·914	100·789	+ 0·125
69·70	100	100·980	100·874	+ 0·106
79·81	100	101·020	100·954	+ 0·066
89·89	100	101·052	101·034	+ 0·018
100·00	100	101·088	101·088	

Zusammendrückbarkeit der Alkohol-Wasser-Gemische für den Druck einer Atmosphäre.

Gew.-Proc. Alkohol.	Temperatur.	Zusammendrückung gefunden.	Zusammendrückung berechnet.	Unterschied.
0	9	0·00004774	0·00004774	
10	11·2	0·00004351	0·00005387	—0·00001036
20	11·5	0·00003911	0·00005998	0·00002087
30	10·2	0·00003902	0·00006584	0·00002682
40	9	0·00003437	0·00007118	0·00002771
45	8	0·00004608	0·00007364	0·00002756
50	9	0·00004878	0·00007600	0·00002722
59·77	10	0·00005620	0·00008029	0·00002409
69·70	10·1	0·00006159	0·00008426	0·00002267
79·81	9·6	0·00006942	0·00008775	0·00001833
89·89	11·1	0·00007950	0·00009140	0·00001190
100·00	9·7	0·00009349	0·00009349	

Dupré und Page machen darauf aufmerksam, daß im Ganzen die physikalischen Eigenschaften der Mischungen von Aethylalkohol und Wasser ihre größte Abweichung von den theoretischen Werthen irgendwo zwischen 30 und 45 Gew.-Proc. Alkohol erreichen; 30 Proc. entsprechen nahezu der Formel $C^2H^6O + 6H^2O$ (=29·87 Proc.), 45 Proc. nahezu der Formel $C^2H^6O + 3H^2O$ (= 46 Proc.). Durch Division der durch 5 g irgend einer Mischung entwickelten Anzahl von Calorien mit 3·411 ergebe sich die Erhebung der spec. Wärme derselben Mischung über die theoretische und durch Division der Depression der Capillarattraction mit 3·6 erhalte man die Depression des Siedepunkts.

Die vorstehende von Dupré und Page aus ihren Versuchen gezogene Folgerung, wonach die constante Zahl 341·1 gefunden wird durch Division der zur Herstellung von 5 g Alkohol-Wasser-Mischung unter verschiedenen Mischungsverhältnissen frei werdenden Wärmemenge durch die Differenz der Wärmecapacitäten der Mischung und der Bestandtheile hat sich nicht bestätigt gefunden durch Versuche von A. Winkelmann (*Pogg.* 1873, 150, 604, 613), welcher durch dieselbe Rechnung nicht eine constante, sondern eine stetig abnehmende Zahl fand.

Auch die Mischungswärmen und spec. Wärmen von Alkohol-Benzin, Alkohol-Schwefelkohlenstoff und Benzin-Schwefelkohlenstoff hat A. Winkelmann (*Pogg.* 1873, 150, 605), untersucht. Die Mischung ruft eine Temperaturerniedrigung hervor und die bei Mischung von 1 g eines Bestandtheils mit verschiedenen Mengen des anderen Bestandtheils verbrauchte Wärmemenge ist um so größer, je größer die zweite Menge ist. Es besteht also hier dieselbe Regelmäßigkeit, welche auch für Salze bei niedriger Temperatur gilt, daß nämlich die bei der Lösung verbrauchte Wärmemenge zugleich mit der angewandten Wassermenge wächst. — Eine Vergleichung der zur Herstellung derselben Gewichtsmenge Mischung aus verschiedenen Mischungsverhältnissen der Bestandtheile erforderlichen Wärmemengen zeigt das Maximum immer da, wo die Mischung aus gleichen Theilen besteht. Von hier aus nehmen bei den drei erwähnten Gemischen die Wärmemengen nach jener Seite hin schneller ab, wo in der Mischung derjenige Bestandtheil überwiegt, welcher die größere spec. Wärme besitzt.

Für *Methylalkohol-Wasser-Mischungen* sind die spec. Wärme, die Mischungswärme, die Siedepunkte, die Capillarattraction, die Wärmeausdehnung und die Zusammendrückbarkeit untersucht worden von A. Dupré (*Lond. R. Soc. Proc.* 1872, 331; *J. B.* 1872, 55). Die in nachfolgender Zusammenstellung der Ergebnisse mit aufgeführten „berechneten" Werthe sind unter der Voraussetzung abgeleitet, daß der Einfluß eines Bestandtheils der Mischung auf die betreffende Eigenschaft proportional seiner Gewichtsmenge sei.

Specifische Wärme der Holzgeist-Wassermischungen.

Gew.-Proc. an Holzgeist.	Specifische Wärme bezogen auf Wasser = 100 gefunden.	berechnet.	Unterschied.
10	98·582	95·832	+ 2·750
20	95·914	91·665	4·249
30	92·658	87·497	5·161

Gew.-Proc. an Holzgeist.	Specifische Wärme bezogen auf Wasser = 100 gefunden.	berechnet.	Unterschied.
40	89·219	83·330	5·889
50	84·645	79·162	5·483
60	80·177	74·995	5·182
70	75·500	70·827	4·673
80	69·999	66·660	3·339
90	64·282	62·492	1·790
100	58·325	—	—

Mischungswärme für Holzgeist und Wasser.

Gew.-Proc. an Holzgeist.	Calorien für 5 g Mischung.
10	20·930
20	37·276
30	44·744
40	45·384
50	44·429
60	41·493
70	34·456
80	22·448
90	13·164

Siedepunkte der Holzgeist-Wasser-Mischungen.

Gew.-Proc. an Holzgeist.	Siedepunkt beobachtet.	berechnet.	Unterschied.
0	99·93°	—	—
10	82·57	95·80°	— 13·23
20	75·26	91·76	16·56
30	70·68	87·53	16·85
40	68·31	83·40	15·09
50	67·08	79·26	11·18
60	65·75	75·13	9·38
70	64·65	71·00	6·35
80	63·13	66·87	3·74
90	60·96	62·73	1·77
100	58·60	—	—

Capillarerhebung der Holzgeist-Wassermischungen bei 13·5°.

Gew.-Proc. an Holzgeist.	Steighöhe beob. für Wasser = 100.	Länge einer Wassersäule von gleichem Gewicht.	Steighöhe berechnet.	Unterschied.
0	100·000	100·000	—	—
10	68·820	67·818	93·334	— 25·416
20	58·830	57·264	86·667	29·403
30	52·468	50·381	80·001	29·620
40	48·947	46·252	73·335	27·053
50	46·538	43·136	66·668	23·532
60	46·467	42·170	60·002	17·832
70	45·176	40·034	53·336	13·302
80	43·997	37·955	46·669	8·714
90	42·612	35·671	40·003	4·332
100	40·970	33·337	—	—

Specifisches Gewicht der Holzgeist-Wasser-Mischungen.

Gew.-Proc. an Holzgeist.	Spec. Gewicht bezogen auf Wasser = 100000 gefunden. bei 10°.	bei 20°.	berechnet. bei 10°.	Unterschied.
0	99973	99810	—	—
10	98632	98384	97762	+ 870
20	97478	97080	95622	1856
30	96222	95675	93573	2649
40	94729	94054	91611	3118
50	92991	92205	89727	3264
60	91048	90207	87923	3125
70	88933	88035	86188	2745
80	86598	85655	84520	2078
90	84054	83079	82916	1138
100	81371	80334	—	—

Zusammendrückbarkeit der Holzgeist-Wasser-Mischungen.

Gew.-Proc. an Holzgeist.	Temperatur.	Zusammendrückung für 1 Atm. gefunden.	berechnet.	Unterschied.
0	16·8°	0·00004741	—	—
10	16·5	·00004368	0·00005497	— 0·00001129
20	16·0	·00004365	·00006303	·00001938
30	15·4	·00004289	·00007052	·00002763
40	17·4	·00004781	·00007758	·00002977
50	16·5	·00004916	·00008420	·00003504
60	16·4	·00005541	·00009029	·00003488
70	15·7	·00006167	·00009586	·00003419
80	16·3	·00007416	·00010083	·00002667
90	15·2	·00009103	·00010511	·00001409
100	15·0	·00010879	—	—

Alle bei der früher, vergl. S. 507, in Gemeinschaft mit Page ausgeführten Untersuchung von Aethylalkohol-Wasser-Mischungen bemerkten Gesetzmäßigkeiten in dem Zusammenhang verschiedener Eigenschaften finden ihre Parallele in obigen Methylalkohol-Wasser-Mischungen. Dividirt man die bei der Bildung von 5 g irgend einer Mischung erzeugten Wärmeeinheiten durch 7·9 und addirt das Product zu der theoretischen spec. Wärme dieser Mischung, so erhält man die wahre spec. Wärme. Dividirt man die Unterschiede zwischen gefundener und berechneter Capillarerhebung durch 1·9, so erhält man die Abweichung der Siedepunkte.

Bezüglich weiterer Versuchsergebnisse über Wärmecapacität von Mischungen und von Salzlösungen vergl. das folgende Kapitel.

Lösungswärmen.

Die *Wärmeentwicklung beim Mischen von Flüssigkeiten* ist auch abhängig von der Wärmecapacität des Mischungsproducts im Vergleich mit derjenigen der Bestandtheile. Denn wenn bei der Mischung zweier Flüssigkeiten die Wärmecapacität des Mischungsproducts größer wird, als die mittlere Wärmecapacität der gemischten Körper, so muß hierdurch allein eine Temperaturerniedrigung eintreten. Bussy und Buignet

(*Compt. rend.* 64, 330, 411; *J. B.* 1867, 69) haben nun die Wärmecapacitäten von Mischungen im Vergleich mit denjenigen ihrer Bestandtheile untersucht und die bei jeder Mischung absorbirten oder entbundenen Wärmemengen bestimmt. Die Ergebnisse der ausgeführten Untersuchungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Flüssigkeiten.	Gewichtsmenge in Grm.	Zahl der Aequivalente.	Spec. Wärme *).	Mittlere Wärmecapacität der Bestandtheile.	Beobachtete Wärmecapacität der Mischung *).	Temperaturänderung **).	Gesammte entwickelte Wärmemenge in Wärmeeinheiten **).	Volum der Mischung in Procenten der Summe der Volume der Bestandtheile.
Wasser . . .	50·00	3	1·0000	0·7940	0·8317	— 9·75°	— 894·08	94·65
Blausäure . .	50·00	1	0·5881					
Alkohol . . .	37·70	1	0·5790	0·3666	0·3903	— 5·90	— 231·20	101·70
Schwefelkohlenst.	62·30	2	0·2381					
Chloroform .	50·00	1	0·2250	0·2315	0·2266	— 5·10	— 141·29	100·65
Schwefelkohlenst.	50·00	3¹/₇	0·2381					
Alkohol . . .	45·32	1	0·5790	0·5540	0·5642	— 3·60	— 184·04	99·09
Aether . . .	54·68	1¹/₂	0·5334					
Aether . . .	39·36	1	0·5334	0·3543	0·3673	— 3·60	— 161·80	100·29
Schwefelkohlenst.	60·64	1²/₃	0·2381					
Chloroform .	91·22	4	0·2250	0·2561	0·2740	— 2·40	— 71·62	100·04
Alkohol . . .	8·78	1	0·5790					
Chloroform .	60·66	1	0·2250	0·3642	0·3890	+ 2·40	+ 177·53	99·67
Alkohol . . .	39·34	1²/₃	0·5790					
Wasser . . .	54·00	6	1·0000	0·8063	0·9047	+ 8·30	+ 803·65	96·43
Alkohol . . .	46·00	1	0·5790					
Aether . . .	33·33	1³/₅	0·5334	0·3278	0·3610	+ 14·40	+ 629·74	98·70
Chloroform .	66·67	1	0·2250					

*) Für eine Temperatur von 18·50°.

**) Das Zeichen (—) bedeutet Temperaturerniedrigung und Wärmeabsorption, das Zeichen (+) Temperaturerhöhung und Wärmeentbindung.

Von neun untersuchten Mischungen ergaben also sechs eine Temperaturerniedrigung, drei eine Wärmeentbindung. Gerade die drei letzteren zeigen eine noch bedeutendere Vergrößerung der Wärmecapacität als die sechs sich abkühlenden Mischungen, und diese wirkt hier der während der Mischung beobachteten Temperaturerhöhung entgegen. Doch zeigen diese drei Mischungen zugleich eine beträchtliche Volumverminderung, deren Einfluß im entgegengesetzten Sinn desjenigen der vermehrten Wärmecapacität sich äußert. — Von den sechs eine Abkühlung ergebenden Mischungen zeigen fünf eine Vermehrung der Wärmecapacität; aber für keine derselben reichte dieser Zuwachs hin, um von der ganzen verschwundenen Wärmemenge Rechenschaft zu geben. Unter diesen fünf Mischungen zeigen zwar drei eine kleine Volumvermehrung, welche zur Erklärung der verschwundenen Wärme angerufen werden könnte; aber die Mischung von Alkohol und Aether und besonders diejenige von Blausäure und Wasser zeigen eine beträchtliche, wohl jedenfalls mit Wärmeentwicklung verbundene Zusammenziehung. Für beide ist demnach eine derartige Erklärung der verschwundenen Wärme, von welcher auch die

vermehrte Wärmecapacität nur einen kleinen Bruchtheil in Anspruch nehme, ganz unmöglich. Diese beiden Beispiele beweisen somit, nach Bussy und Buignet, daß (unabhängig von dem durch Volumänderungen möglichen und von dem aus einer Wechselwirkung noch unbekannter Ursachen, welche die Wärmecapacitätsänderungen bedingen, sich ableitenden Wärmeverlust) eine anderweitige Ursache besteht, welche für sich eine die Verbindungswärme der Flüssigkeiten manchmal erreichende oder selbst übertreffende Wärmeabsorption herbeiführt.

Der *Einfluß der* (Anfangs-) *Temperatur* der zu mischenden Flüssigkeiten auf die Temperaturänderung kann sehr merklich sein, wie Bussy und Buignet (*Compt. rend.* 59, 673; *J. B.* 1864, 66) durch nachstehende Versuche gefunden hatten:

	Verhältniß.	Anfangstemperatur.	Abkühlung.
Blausäure und Wasser . . .	gleiche Gewichte	14°	9·75°
" " " . . .	" "	0°	6·40°
Schwefelkohlenstoff und Alkohol	gleiche Volume	21·9°	5·60°
" " "	" "	0°	3°
Essigsäure und Wasser . . .	gleiche Moleküle	32·4°	3·4°
" " " . . .	" "	17·1°	2·5°

Auf die vorstehenden Untersuchungen wendet Berthelot (*Compt. rend.* 64, 410; *J. B.* 1867, 71) seine bezüglich des Einflusses der (Anfangs-) Temperatur auf die entbundenen oder absorbirten Wärmemengen aufgestellte Formel $Q_\tau = Q_t + U - V$ (vergl. S. 287) an. Hat man nämlich zwei Flüssigkeiten der Art, wie Bussy und Buignet sie zu ihren Mischversuchen anwandten, so ist

$$U = (mc + m'c')(T-t),\ V = (m + m')C(T-t),$$

wenn m, m′ die Gewichtsmengen der aufeinander einwirkenden Körper, c, c′ ihre mittleren spec. Wärmen für das Temperaturintervall T—t und C die mittlere spec. Wärme des Mischproducts für dasselbe Temperaturintervall bezeichnen. $\frac{mc + m'c'}{m + m'}$ ist die in obiger Tabelle „mittlere Wärmecapacität der Bestandtheile“ benannte Wärmemenge. Wenn nun die Mischung zweier Flüssigkeiten unter Wärmeentbindung statthat, so sagt die Formel, daß bei steigender Anfangstemperatur die ganze entbundene Wärmemenge wächst, constant bleibt oder sich vermindert, je nachdem

$$mc + m'c' \gtreqless (m + m')\ C \text{ d. h. } \frac{mc + m'c'}{m + m'} \gtreqless C.$$

Wenn dagegen die Mischung unter Wärmeabsorption statthat, so wird bei steigender Anfangstemperatur die ganze absorbirte Wärmemenge wachsen, constant bleiben oder sich vermindern, je nachdem

$$mc + m'c' \lesseqgtr (m + m')\ C. \text{ d. h. } \frac{mc + m'c'}{m + m'} \lesseqgtr C.$$

Dem entsprechend zeigt eine Mischung von Blausäure und Wasser (für welche nach obiger ersteren Tabelle C = 0·832 und $\frac{mc + m'c'}{m + m'} = 0{\cdot}794$

ist) nach der nächstvorstehenden Tabelle bei der Anfangstemperatur 14° eine Temperaturerniedrigung von 9·75°, bei der Anfangstemperatur 0° eine Temperaturerniedrigung von 6·40. In gleichem Sinne verhält sich die Mischung von Schwefelkohlenstoff und Alkohol, bei 21·9° beträgt die Temperaturerniedrigung 5·6°, bei 0° nur 3°. = Ferner hält es Berthelot für wahrscheinlich, daß die spec. Wärmen der Mischungen, wie diejenigen der einfachen Flüssigkeiten, sich mit der Temperatur rasch ändern. Wenn ihr Unterschied von $\frac{mc + m'c'}{m + m'}$ während eines gewissen Temperaturintervalls dasselbe Vorzeichen behält, so kommt man zu dem Schluß, daß die durch eine Mischung von Schwefelkohlenstoff und Alkohol hervorgebrachte Temperaturerniedrigung bei einer Anfangstemperatur von wenig unterhalb 0° Null werden und bei weiterem Sinken der Anfangstemperatur in eine Temperaturerhöhung übergehen muß. Diese Umkehrung der Erscheinung werde in den meisten Fällen stattfinden, wenn die beim Mischen eintretende Temperaturerniedrigung mit einer beträchtlichen Zunahme der spec. Wärme des Mischproductes zusammenfalle.

Die *Mischungswärme* und *spec. Wärme von Flüssigkeitsgemischen* hat neuerdings auch A. Winkelmann (*Pogg.* 1873, 150, 592 bis 619, dazu eine kleine Berichtigung in *Pogg.* 1874, 151, 512; *J. B.* 1873, 58) untersucht. Nach denselben sind bei den zahlreichen Favre'schen (*J. B.* 1864, 66) Versuchen die Anfangstemperaturen der Bestandtheile im Moment ihrer beginnenden Mischung nicht angegeben. Ueberdies entbehrt man wegen Mangels der spec. Wärmen der Bestandtheile jeden Anhaltspunkt zur Beurtheilung der von Ihm benutzten Flüssigkeiten, von denen mehrere in sehr verschiedener Zusammensetzung vorkommen. Bussy und Buignet (vergl. S. 513) haben in der ersten Arbeit nur die Temperaturänderungen beim Mischen zweier Flüssigkeiten bestimmt, in der späteren sind auch die spec. Wärmen der Flüssigkeiten und ihrer Mischungen untersucht, wonach sich die Wärmemengen berechnen lassen. Durch die Bestimmung der spec. Wärme wurde außerdem dargethan, daß sich die Wärmewirkungen nicht allein durch den Unterschied der spec. Wärmen der Mischung und der Bestandtheile erklären lassen. Aus den Versuchsergebnissen ist besonders hervorzuheben der Nachweis, daß durch den Einfluß des Mengenverhältnisses bei Mischungen zweier Flüssigkeiten selbst der Sinn der Wärmewirkungen sich ändern kann und daß ferner die Temperaturänderungen in keiner Beziehung zur Aenderung des Volums stehen, welche die Flüssigkeiten durch die Mischung erleiden. Die in der ersten Arbeit von Bussy und Buignet angewandte nicht genaue Methode musste die Temperaturänderungen in jedem Falle zu klein ergeben. Weiter hat Schüller (siehe S. 504) Versuche angestellt zur Bestimmung der spec. Wärmen von Flüssigkeitsgemischen. Fast zu gleicher Zeit haben Dupré und Page (siehe S. 507) Untersuchungen mitgetheilt über die spec. Wärme, Mischungswärme und Ausdehnung der Gemische von Aethylalkohol und Wasser und später ist von Dupré (vergl. S. 510) allein eine Fortsetzung dieser Arbeit gegeben, welche sich auf Methylalkohol und Wasser bezieht. Bei der Berechnung dieser mit großer Sorgfalt angestellten Versuche ist aber bei den an den Temperaturerhöhungen angebrachten Correctionen gefehlt worden mit merklichem Einfluß auf die schließlichen Resultate. Endlich hat noch Jamin (*Compt. rend.* 71, 23) 4 Versuchsreihen über die Temperaturen mitgetheilt, welche entstehen, wenn Wasser und Alkohol, welche unter einander verschiedene Temperaturen haben, mit einander gemischt werden.

Winkelmann hat nun die Mischungswärmen und spec. Wärmen untersucht für die Gemische *Alkohol-Wasser*, *Alkohol-Benzin*, *Alkohol-Schwefelkohlenstoff* und *Benzin-Schwefelkohlenstoff*, für das erste Gemische bei 3, für die übrigen bei 2 verschiedenen Temperaturen.

Die Mischung von Alkohol und Benzin, Alkohol und Schwefelkohlenstoff, Benzin und Schwefelkohlenstoff ruft eine Temperaturerniedrigung hervor und die bei der Mischung von 1 g eines Bestandtheils mit ver-

schiedenen Mengen des anderen Bestandtheils verbrauchte Wärmemenge ist um so größer, je größer die zweite Menge ist. Es besteht also hier dieselbe Regelmäßigkeit, welche auch für Salze bei niedrigeren Temperaturen gilt, daß nämlich die bei der Lösung verbrauchte Wärmemenge zugleich mit der angewandten Wassermenge wächst. Eine nähere Beziehung, welche die Wärmemenge, die zur Mischung von 1 g des einen Bestandtheils in eine bestimmte Menge des anderen Bestandtheils verbraucht wird, in ein einfaches Verhältniß zu dieser zweiten Menge setzt, besteht übrigens nicht. Eine Vergleichung der zur Herstellung derselben Gewichtsmenge Mischung aus verschiedenen Mengenverhältnissen der Bestandtheile erforderlichen Wärmemengen zeigt das Maximum immer da, wo die Mischung aus gleichen Theilen besteht. Von hieraus nehmen bei den 3 erwähnten Gemischen die Wärmemengen nach jener Seite hin schneller ab, wo in der Mischung derjenige Bestandtheil überwiegt, welcher die größere spec. Wärme besitzt. Die Wärmeverhältnisse bei der Mischung von Alkohol und Wasser bilden eine eigene Gruppe, indem umgekehrt mehr Wärme frei wird, wenn 1 g Alkohol mit einer größeren Wassermenge gemischt wird als mit einer kleineren. In der folgenden Tabelle sind die Werthe für die spec. Wärmen und Mischungswärmen zusammengestellt, welche von Winkelmann einerseits und von Dupré u. Page andererseits bestimmt wurden. Die Reihen I und III enthalten die Wärmemengen, die durch Bildung von 5 g Mischung erzeugt werden; dieselben beziehen sich auf die Anfangstemperatur von 17°. Die Reihen II und IV enthalten die spec. Wärmen der Mischungen für das Temperaturintervall von 17·4° und 20·5°.

Alkohol in	Dupré u. Page		Winkelmann	
100 Mischung	I	II	III	IV
1	26·68	1·0358	25·90	1·0302
2	43·95	1·0436	42·70	1·0474
3	47·98	1·0260	47·23	1·0337
4	44·86	0·9680	42·60	0·9872
5	35·58	0·9063	35·02	0·9243
6	27·26	0·8433	26·72	0·8662
7	18·82	0·7844	19·05	0·8060
8	12·48	0·7169	12·06	0·7389
9	7·70	0·6576	6·54	0·6746

Die nicht unbeträchtlichen Abweichungen dieser Zahlen verlaufen bei den spec. Wärmen regelmäßig (vergl. oben S. 510), sind aber bei den Mischungswärmen ganz unregelmäßig. — Außer den Alkohol-Wasser-Gemischen waren von Schüller (*a. a. O.*) auch die übrigen Gemische Winkelmann's in Bezug auf ihre spec. Wärmen untersucht worden. Indessen weichen die spec. Wärmen der benutzten Flüssigkeiten sehr von einander ab.

Die *Wärmeentwicklung beim Lösen von flüssigen Säuren in Wasser* ist bestimmt worden von J. Thomsen (*Deutsche Ges. Ber.* 1873, 713). In der nachfolgenden Zusammenstellung sind die Werthe für das Molekül berechnet worden, d. h. für dasjenige Gewicht, welches der beigefügten Formel entspricht. Die zur Lösung der fraglichen Flüssigkeit angewandte Wassermenge ist nach der Anzahl der Moleküle Wasser angegeben, welche für jedes Molekül der gelösten Flüssigkeit in der resultirenden Lösung zugegen ist. Die Resultate beziehen sich auf eine Temperatur von etwa 18°.

Gelöste flüssige Säure.		Anzahl der Wassermoleküle.	Wärmeentwicklung für 1 Molekül der flüssgen Säure.
Schweflige Säure, condensirt	SO^2	300	+ 1500 cal.
Schwefelsäure, Anhydrid .	SO^3	1600	+ 39170
„ 1 Hydrat .	$^1/_2(S^2O^7H^2)$	1600	+ 26900
„ 2 Hydrat .	SO^4H^2	1600	+ 17850
„ 3 Hydrat .	$SO^4H^2 + H^2O$	1600	+ 11580
„ mit 100 H^2O	$SO^4H^2 + 99H^2O$	1600	+ 1000
Salpetersäurehydrat . . .	NO^3H	20	+ 7510
		320	+ 7580
Wasserhaltige Salpetersäure	$NO^3H + H^2O$	320	+ 4280
	$NO^3H + 2H^2O$	320	+ 2740
	$NO^3H + 3H^2O$	320	+ 1830
Chlorwasserstoffsäure . . .	$ClH.H^2O$	100	+ 11680 hypoth.
	$ClH.3H^2O$	100	+ 3820
	$ClH.50H^2O$	100	+ 115
Essigsäurehydrat	$C^2H^4O^2$	100	+ . 150

Es zeigen somit alle flüssigen Säuren beim Auflösen in Wasser eine Wärmeentbindung.

Die *Wärmeentwicklung beim Mischen von Salpetersäure mit Wasser* enthält nachfolgende Zusammenstellung der Werthe aus 2 Versuchsreihen von J. THOMSEN (*Deutsche Ges. Ber.* 1873, 697; *J. B.* 1873, 73):

a	$(NO^3H.aH^2O,(100\text{-}a)H^2O)$	a	$(NO^3H.aH^2O,aH^2O)$
0·175	6650 cal.	0·3125	1014 cal.
0·5	5458	0·625	1393
1·0	4174	1·25	1556
1·5	3292	2·5	1378
2·5	2146		
3·0	1720		
5·0	758		

Hieraus hebt THOMSEN folgende Ergebnisse hervor: Wenn eine wasserhaltige Salpetersäure, $NO^3H + aH^2O$, mit derselben Wassermenge, welche sie schon enthält, aH^2O, verdünnt wird, dann wächst die Wärmetönung anfangs mit a, bis diese für a = 1·234 (siehe unten) ein Maximum erreicht, und beträgt dann 1556 cal. Wird aber die Säure schwächer, d. h. wird a > 1·234, dann nimmt die Wärmeentwicklung ab, so daß die Wärmetönung gar *negativ* wird, wenn die Säure 20 Moleküle Wasser enthält. Die Wärmeabsorption bei der Mischung der Säure mit Wasser findet noch statt, wenn die Säure 40 Moleküle Wasser enthält, und erst bei stärkerer Verdünnung tritt wieder eine Wärmeentwicklung hervor. Das Minimum der Wärmeentwicklung bei der Verdünnung einer wässerhaltigen Salpetersäure oder Schwefelsäure mit einer dem Wassergehalt gleichen Wassermenge zeigt sich für denjenigen Verdünnungsgrad der Säure, wo die Molekularwärme (das calorimetrische Aequivalent) der Säure gleich derjenigen des in der Säure enthaltenen Wassers ist. Letzterer Satz findet auf die Wärmeentwicklung der Chlorwasserstoffsäure keine Anwendung, weil für die Lösungen dieser Säure das calorimetrische Aequivalent stets geringer als dem Wassergehalt entsprechend ist.

Bezüglich des *Schwefelsäurehydrats* SH^2O^4,H^2O erhielt BERTHELOT (*Compt. rend.* 1874, 78, 716; *Chem. Centr.* 1874, 284) folgende Ergebnisse für 11·5°:

			Anzahl der Wassermoleküle	Wärmeentwicklung beim Lösen für 1 Mol.
Schwefelsäurehydrat	SH^2O^4,H^2O,	krystallisirt	400	+ 7120 cal.
„	„	geschmolzen	„	+ 10800

Daher beträgt die *Schmelzwärme* von SH^2O^4,H^2O, d. h. beim Schmelzen eines Moleküls desselben werden gebunden 10800 — 7120 = 2680 cal. Diese Zahl übertrifft bedeutend die Schmelzwärme des Hydrats SH^2O^4 = 860 cal, und auch die Summe derselben und derjenigen des Wassers 860 + 720 = 1580 cal.

Die Absorptionswärme, *Verdünnungswärme* und Molekularvolume der *Wasserstoffsäuren* hat BERTHELOT (*Compt. rend.* 1873, 76, 679; *Chem. Centr.* 1873, 295; *J. B.* 1873, 81) bestimmt. In Gemeinschaft mit LOUGUININE hat derselbe die *Absorptionswärme* von 1 Aeq. *Chlorwasserstoff*, HCl = 36·5, durch das 100 bis 400-fache Gewicht Wasser, 200 bis 800 H^2O, gefunden zu 17430 cal., welcher Werth übereinstimmt mit demjenigen von FAVRE 17500 und von THOMSEN 17310. Die *Absorptionswärme* von 1 Aeq. *Bromwasserstoff* in 230 bis 760 H^2O fand BERTHELOT zu 20000 cal für getrocknetes Gas und ebenso groß, 20160 cal, für mit Wasserdampf gesättigtes Gas. Es besteht demnach kein Bromwasserstoffhydrat, welches bei gewöhnlicher Temperatur eine bemerkliche Dampfspannung hat. Eine gemeinschaftliche Untersuchung mit LOUGUININE ergab 20700 cal; FAVRE fand 19100; THOMSEN 19210. Die *Absorptionswärme* von 1 Aeq. *Jodwasserstoff* in 700 H^2O wurde in Gemeinschaft mit LOUGUININE gefunden zu 19570 cal, während FAVRE und SILBERMANN 18900 und THOMSEN 19210 angeben.

Die *Verdünnungswärmen der Lösungen der Wasserstoffsäuren* mit viel Wasser, 100 bis 250 H^2O, werden durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

$$\text{Für } HCl + nH^2O : Q = \frac{11620}{n}.$$

Die Gleichung giebt genaue Werthe bis n = 10; darüber sind die berechneten Zahlen etwas zu groß. Die Wärmeentwicklung ist folglich der Wassermenge, welche die flüssige Salzsäure schon enthält, umgekehrt proportional.

$$\text{Für } HBr + nH^2O : Q = \frac{12060}{n} - 200.$$

Richtig bis n = 40; darüber hinaus und besonders von n = 60 an ist das Glied 200 wegzulassen

$$\text{Für } HJ + nH^2O : Q = \frac{11740}{n} - 500.$$

Bei Werthen von n über 20 ist das Glied 500 wegzulassen.

Ein Vol. Wasser löst bei — 12° 560 Vol. HCl, bei 0° ungefähr 500 Vol., bei 10° ungefähr 600 Vol. HBr; bei 10° ungefähr 425 Vol. HJ. Die größte Löslichkeit des Bromwasserstoffs stimmt mit der größten Auflösungswärme überein. — Die *Molekularvolume* giebt BERTHELOT durch folgende Eormeln wieder:

$$\text{Für } HCl + nH^2O : V = 18\,n + \frac{10}{n};$$

$$\text{Für } HBr + nH^2O : V = 18\,n + \frac{7}{n} + 25{\cdot}5;$$

$$\text{Für } HJ + nH^2O : V = 18\,n + 35{\cdot}5.$$

Durch Vergleichung der Contractionen bei der Bildung der Wasserstoffsäuren, der Haloïdsalze und organischen Säure-Chloride, -Bromide und -Jodide gelangt BERTHELOT zu dem Salze: Die Bildung von Verbindungen, welche einen nahezu constanten Unterschied zwischen ihren Molekularvolumen besitzen, ist von Wärmeentwicklungen begleitet, deren Unterschied ebenfalls nahezu constant ist.

Die *Wärmeentwicklung beim Lösen von festen Körpern in Wasser* ist bestimmt worden von J. THOMSEN (*Deutsch. Ges. Ber.* 1873, 710; *J. B.* 1873, 66). In der nachfolgenden Zusammenstellung sind die Werthe fg das Molekül berechnet, d. h. für dasjenige Gewicht, welches der beigefügten Formel entspricht. Die zur Lösung des fraglichen festen Körpers benutzte Wassermenge ist nach der Anzahl der Moleküle Wasser angegeben, welche für jedes Molekül der Substanz in der resultirenden Lösung zugegen ist. Sämmtliche Resultate beziehen sich auf eine Temperatur von etwa 18° C.

Gelöster fester Körper.		Anzahl der Wassermoleküle.	Wärmeentwicklung für 1 Molekül des gelösten Stoffs.
1. Kryst. Chlor-, Brom- und Jodverbindungen.			
Chlornatrium	$NaCl$	200	— 1180 cal
Chlorkalium	KCl	200	— 4440
		100	— 4410
Chlorammonium	$AmCl$	200	— 3880
Chlorbaryum	$BaCl^2 + 2H^2O$	400	— 4930
Bromnatrium	$NaBr$	200	— 150
Bromkalium	KBr	200	— 5080
Bromammonium	$AmBr$	200	— 4380
Jodnatrium	NaJ	200	+ 1220
Jodkalium	KJ	200	— 5110
Jodammonium	AmJ	200	— 3550
Goldchlorid kryst.	$Au^2Cl^6H^2Cl^2 + 7{,}3H^2O$ *)	900	— 11700
Kalium-Zinnchlorid	$K^2Cl^2 . SnCl^4$	800	— 3380
2. Flüssige Chlorverbindungen und Brom.			
Zinnchlorid	$SnCl^4$	300	+ 29920 cal
Titanchlorid	$TiCl^4$	1600	+ 57870
Siliciumchlorid	$SiCl^4$	3000	+ 69260
Phosphorchlorür	PCl^3	1000	+ 65140
Brom	Br^2	600	+ 1080
3. Salpetersaure Salze.			
Salpetersaures Natron	$NaNO^3$	200	— 5060
„ Kali	KNO^3	200	— 8520
„ Ammonium	$AmNO^3$	200	— 6320
		100	— 6160
„ Silberoxyd	$AgNO^3$	200	— 5440
„ Baryt	BaN^2O^6	400	— 9400
„ Strontian	SrN^2O^6	400	— 4620
„ Bleioxyd	PbN^2O^6	400	— 7600
4. Schwefelsaure Salze.			
Schwefelsaures Natron	$Na^2SO^4 + 10H^2O$	600	— 18810
		400	— 18760
		200	— 18550
		100	— 18130
		50	— 17460
„ Natron	Na^2SO^4	400	— 60
„ Kali	K^2SO^4	400	— 6380

*) Zufolge Analyse.

Gelöster fester Körper.		Anzahl der Wassermoleküle.	Wärmeen-lung für kül des g Stof

4. Schwefelsaure Salze.

Gelöster fester Körper.		Anzahl der Wassermoleküle.	Wärmeen-lung für kül des g Stof
Schwefelsaures Ammoniak . .	Am^2SO^4	400	— 23
		200	— 23
„ Thalliumoxyd .	Tl^2SO^4	900	— 86
„ Baryt	$BaSO^4$	—	— 55
„ Strontian	$SrSO^4$	—	0
„ Magnesia	$MgSO^4 + 7H^2O$	400	— 39
„ Zinkoxyd	$ZnSO^4 + 7H^2O$	400	— 42
„ Eisenoxydul . .	$FeSO^4 + 7H^2O$	400	— 45
„ Manganoxydul .	$MnSO^4 + 5H^2O$	400	+
	$MnSO^4 + 4H^2O$	400	+ 17
„ Kupferoxyd . . *	$CuSO^4 + 5H^2O$	400	— 27
	$CuSO^4 + H^2O$	400	+ 87
„ Nickeloxyd . .	$NiSO^4 + 7H^2O$	800	— 42
„ Kobaltoxyd . .	$CoSO^4 + 7H^2O$	800	— 35
„ Cadmiumoxyd .	$CdSO^4, + {}^8/_3H^2O$	400	+ 25
„ Yttererde . . .	$YSO^4 + {}^8/_3H^2O$	400	+ 35
„ Lanthanoxyd .	$LaSO^4 + 3H^2O$	400	+ 15
„ Beryllerde . .	$BeSO^4 + 4H^2O$	400	+ 11
„ Thonerde-Kali .	$K^2SO^4 + Al^2S^3O^{12} + 24H^2O$	2400	— 202
„ Chromoxyd-Kali **	$K^2SO^4 + Cr^2S^3O^{12} + 24H^2O$	1600	— 223

*) Vergl. *Pogg.* 143, 388. **) Annähernd.

5. Essigsaure Salze.

Gelöster fester Körper.		Anzahl der Wassermoleküle.	Wärmeen-lung für kül des g Stof
Essigsaures Natron	$NaC^2H^3O^2 + 3H^2O$	400	— 4
„ Baryt	$Ba(C^2H^3O^2)^2 + 3H^2O$	800	— 10
„ Bleioxyd	$Pb(C^2H^3O^2)^2 + 3H^2O$	800	— 61
„ Kupferoxyd . . .	$Cu(C^2H^3O^2)^2 + H^2O$	400	+ 1
„ Erbiumoxyd . . .	$Er(C^2H^3O^2)^2 + {}^8/_3H^2O$	1000	+ 4

6. Kalisalze.

Gelöster fester Körper.		Anzahl der Wassermoleküle.	Wärmeen-lung für kül des g Stof
Chlorkalium	KCl	200	— 44
Bromkalium	KBr	200	— 50
Jodkalium	KJ	200	— 51
Chlorsaures Kali	$KClO^3$	400	— 100
Salpetersaures Kali	KNO_3	200	— 85
Unterschwefelsaures Kali . . .	$K^2S^2O^6$	500	— 129
Schwefelsaures Kali	K^2SO^4	400	— 63
Chromsaures Kali	$K^2Cr^2O^7$	800	— 170
Uebermangansaures Kali . . .	$K^2Mn^2O^8$	1200	— 191
Oxalsaures Kali	$K^2C^2O^4 + H^2O$	800	— 74

7. Natronsalze.

Gelöster fester Körper.		Anzahl der Wassermoleküle.	Wärmeen-lung für kül des g Stof
Chlornatrium	$NaCl$	200	— 11
Bromnatrium	$NaBr$	200	— 1
Jodnatrium	NaJ	200	+ 12
Salpetersaures Natron	$NaNO^3$	200	— 50
Schwefelsaures Natron	$Na^2SO^4 + 10H^2O$	400	— 187
	Na^2SO^4	400	—
Unterschwefligsaures Natron . .	$Na^2S^2O^3 + 5H^2O$	400	— 113
Kohlensaures Natron	$Na^2C^2O^3 + 10H^2O$	800	— 164

Gelöster fester Körper.		Anzahl der Wassermoleküle.	Wärmeentwicklung für 1 Molekül des gelösten Stoffs.
	7. Natronsalze.		
Phosphorsaures Natron . . .	$Na^2HPO^4 + 12H^2O$	800	— 22930 cal
Phosphorsaures Ammon.-Natron	$NaAmHPO^4 + 4H^2O$	800	— 10750
Pyrophosphorsaures Natron . .	$Na^4P^2O^7 + 10H^2O$	1600	— 12060
Borsaures Natron	$Na^2B^4O^7 + 10H^2O$	2500	— 25860
Essigsaures Natron	$NaC^2H^3O^2 + 3H^2O$	400	— 4810
	8. Barytsalze.		
Chlorbaryum	$BaCl^2 + 2H^2O$	400	— 4920 cal
Salpetersaurer Baryt	BaN^2O^6	400	— 9400
Chlorsaurer Baryt	$BaCl^2O^6 + H^2O$	600	— 11240
Unterschwefelsaurer Baryt . .	$BaS^2O^6 + 2H^2O$	400	— 6930
Aetherschwefelsaurer Baryt . .	$Ba(C^2H^5 . SO^4)^2 + 2H^2O$	800	— 4970
Essigsaurer Baryt	$Ba(C^2H^3O^2)^2 + 3H^2O$	800	— 1070
Unterphosphorigsaurer Baryt .	$Ba(PH^2O^2)^2 + H^2O$	800	+ 290
	9. Krystallisirte Säuren.		
Selenige Säure	SeO^2	400	— 920 cal
Jodsäure	JO^3H	200	— 2170
Ueberjodsäure	JO^6H^5	240	— 1380 *)
Phosphorige Säure	PO^3H^3	400	0
Borsäure	$B^2O^3 + 3H^2O$	800	— 10780
Oxalsäure	$C^2H^2O^4 + 2H^2O$	500	— 8560
Bernsteinsäure	$C^4H^6O^5$	400	— 6680
Weinsäure	$C^4H^6O^6$	400	— 3600
Citronensäure	$C^6H^8O^7 + H^2O$	400	— 6430

*) Annähernd.

Die Mehrzahl der Salze, sowohl wasserfreie als wasserhaltige, lösen sich in Wasser unter *Absorption* von Wärme; doch giebt es ziemlich viel Salze, die selbst mit ihrem größten Wassergehalt sich unter *Wärmeentbindung* in Wasser lösen. Es ist dieses z. B. der Fall mit den schwefelsauren Salzen des Manganoxyduls, des Cadmiumoxyds, der Yttererde, des Lanthanoxyds und der Beryllerde, wie auch mit den essigs. Salzen des Kupferoxyds und des Erbiumoxyds, und mit dem unterphosphorigsauren Baryt.

Bezüglich der *Größe der Wärmeabsorption* bei der Lösung zeigte sich oft eine Uebereinstimmung zwischen Salzen von gleicher Formel; es geben z. B. die 7 Moleküle Wasser enthaltenden schwefelsauren Salze der Magnesia, des Zinkoxyds, Eisenoxyduls und Nickeloxyds annähernd denselben Werth. Man trifft aber auch ganz divergirende Beispiele; es zeigt z. B. der salpetersaure Baryt eine bedeutend größere Wärmeabsorption als das entsprechende Bleisalz, während die essigsauren Salze dieser Basen das umgekehrte Verhalten zeigen.

Für die salpetersauren und schwefelsauren Salze der Alkalien trifft man für gleiche Aequivalente fast dieselbe Differenz zwischen der latenten Wärme; es ist nämlich:

R =	K	Na	Am
$R^2N^2O^6$	— 17040	— 10120	— 12640
R^2SO^4	— 6380	— 60	— 2370
Differenz	— 10660	+ 10060	— 10270

Auch zwischen den salpetersauren Salzen und Chlorverbindungen des Kaliums und Natriums findet man annähernd dieselbe Differenz, aber bei den Ammoniakverbindungen ist die Differenz eine ganz andere, nämlich

R =	K	Na	Am
RNO^3	— 8520	— 5060	— 6320
RCl	— 4440	— 1180	— 3838
Differenz	— 4080	— 3880	— 2440

Auch ist zwischen der latenten Wärme der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen von Kalium, Natrium und Ammonium durchaus keine Uebereinstimmung.

Unter den Salzen zeigen *die Kaliumsalze die größte latente Wärme* für gleiche Aequivalente; die latente Wärme der Natriumsalze ist aber bedeutend geringer, wenn die Verbindung einen großen Wassergehalt hat.

Die untersuchten *krystallisirten Säuren* lösen sich alle unter Wärmeabsorption; selbst beim Auflösen des Anhydrids der selenigen Säure findet Wärmeabsorption statt. Bei einigen, wie der Borsäure und den organischen Säuren, ist die Wärmeabsorption sehr bedeutend. Dagegen (vgl. S. 517) zeigen alle untersuchten *flüssigen Säuren* beim Auflösen in Wasser eine Wärmeentbindung, die für die Schwefelsäure sehr bedeutend, für die Essigsäure aber nur sehr gering ist.

Die latente Lösungswärme der Salze steigt mit der Wassermenge, so daß demnach wässrige Lösungen von Salzen, die sich unter Wärmeabsorption in Wasser lösen, auch durch Verdünnung mit Wasser Wärme absorbiren. Aus den oben mitgetheilten Zahlen geht hervor, daß eine Lösung von *schwefelsaurem Natron*, die 50 Moleküle Wasser enthält, bei der Verdünnung mit 50, 150, 350 und 550 Molekülen Wasser folgende Wärmemengen absorbirt:

a	$(Na^2SO^4.50H^2O, aH^2O)$
50	— 670
150	— 1090
350	— 1300
550	— 1350

Hier nähert sich demnach die Wärmeabsorption bei der Verdünnung der Lösung einem Maximum, welches deutlicher aus den Zahlen hervorgeht, welche der Wärmeabsorption entsprechen, die solche Lösungen zeigen, wenn sie mit einer der in ihr enthaltenen gleich großen Wassermenge verdünnt werden, nämlich:

a	$(Na^2SO^4.aH^2O,aH^2O)$
50	— 670
100	— 420
200	— 210
400	— 60

Ein etwas anderes Verhalten zeigt sich bei der ebenfalls von THOMSEN untersuchten Wärmeabsorption, welche bei der Verdünnung einer Lösung von *kieselsaurem Natron* mit Wasser entsteht. Die Versuche geben folgende Resultate:

a	$(Na^2O3SiO^2.aH^2O,aH^2O)$
37·5	— 880
75	— 920
150	— 940
300	— 1170
600	— 1340

Während für das schwefelsaure Natron die Wärmeabsorption bei der Verdünnung der Lösung mit einer ihr entsprechenden Wassermenge mit der steigenden Wassermenge geringer wird, ist das Umgekehrte der Fall bei dem kieselsauren Natron, so daß eine Lösung, die 300 Moleküle Wasser enthält, bei der Verdünnung mit anderen 300 Molekülen eine Wärmeabsorption zeigt, die das anderthalbfache derjenigen ist, die eine nur $^1/_8$ derselben Wassermenge enthaltende Lösung zeigt. Die Wärmeabsorption ist bei dem kieselsauren Natron sehr bedeutend; wie es aus den Zahlen hervorgeht, wird eine solche Lösung, die für jedes Molekül Natron (Na^2O) 3 Moleküle Kieselsäure und 37·5 Moleküle Wasser enthält, bei der Verdünnung mit 562·5 Molekülen Wasser eine Wärmeabsorption von 5270 cal zeigen. Daß diese Wärmeabsorption als Resultat einer *partiellen Zersetzung des Salzes durch die Wirkung des Wassers* zu betrachten ist, hat THOMSEN (*Pogg.* 140, 538; *J. B.* 1870, 125) schon vor mehreren Jahren besprochen.

In der latenten Wärme mehrerer wasserhaltigen Salze läßt sich die latente Wärme des Wassers d. h. des Eises erkennen. Wenn ein Salz, das mit verschiedenen Wassermengen auftreten kann, in Wasser gelöst wird, dann wird die Wärmeentwicklung, absolut gerechnet, desto geringer, je größer die Wassermenge des Salzes ist; so zeigt z. B. das wasserfreie schwefelsaure Natron eine Wärmeentwicklung von — 60 cal, dagegen das 10 Molekül Wasser enthaltende Salz — 18760; es zeigt das schwefelsaure Kupferoxyd mit 1 Molekül Wasser + 8720, dasjenige mit 5 Molekül Wasser dagegen — 2750. Die Ursache dieses Unterschieds kann von doppelter Art sein; *erstens* kann die Affinität des Salzes zum Wasser in dem an Wasser ärmeren Salze nicht befriedigt sein, und es erfolgt deßhalb eine der Affinität entsprechende Wärmeentwicklung; *zweitens* wird beim Auflösen der an Wasser reicheren Salze eine größere Wärmemenge gebunden, weil eine größere Wassermenge

aus dem festen in den flüssigen Zustand übergeht. Ist die Affinität zum Wasser sehr gering, dann ist das Phänomen fast nur von der letzten Ursache abhängig. Die latente Wärme des Eises ist bei 0^0 —1442 cal; wird aber die Lösung des Salzes bei etwa 20^0 vollzogen, dann addirt sich hinzu das 20-fache der Differenz der Molekularwärme des Wassers und Eises oder etwa — 180 cal, so daß die Lösungswärme für 1 Molekül Wasser (Eis) bei 20^0 etwa — 1620 cal beträgt.

Das *schwefelsaure Manganoxydul* krystallisirt bekanntlich mit 4 und 5 Molekül Wasser; die Affinität des 5. Moleküls ist sehr gering; die Differenz der Lösungswärme beträgt nach obigen Zahlen:

$$40 - 1770 = -1730 \text{ cal.}$$

Für das *phosphorsaure Natron* und das *phosphorsaure Natron-Ammoniak* haben wir folgende Lösungswärmen.

$$\text{Für } (NaNaHPO^4 + 12H^2O) = -22920 \text{ cal.}$$
$$\text{Für } (NaAmHPO^4 + 4H^2O) = -10750 \cdot$$
$$\text{Differenz für } (Na - Am + 8H^2O) = -12170$$

Nun ist die Differenz (Na — Am) für die salpetersauren Salze + 1260, für die schwefelsauren Salze $^1/_2$ 2310 = 1155, im Mittel + 1208, und es wird demnach die latente Wärme für 8 Moleküle Wasser

$$\text{für } (8H^2O) = -12170 - 1208 = -13378 \text{ cal,}$$

oder für 1 Molekül Wasser

$$\text{für } (H^2O) = -1672 \text{ cal.}$$

Eine ähnliche Größe ist unverkennbar in der Lösungswärme des 10 Moleküle Wasser enthaltenden *kohlensauren Natron*, denn

$$-16490 = -1639 \cdot 10.$$

Auch in dem *schwefelsauren Natron* zeigt sich eine etwas ähnliche Differenz zwischen dem wasserfreien und wasserhaltigen Salze

$$-18700 = -1870 \cdot 10.$$

Die nachverzeichneten *Lösungswärmen von 8 Salzen* hat BERTHELOT (*Compt. rend.* 1873, 77, 26; *Chem. Centr.* 1873, 604; *J. B.* 1873, 76) bestimmt.

Lösungswärme der Salze.

1 Thl. Salz in 50 bis 100 Thl. Wasser. Alle Salze und Hydrate derselben sind analysirt worden.

I. *Einbasische Salze.*

Formiate.		Acetate.		Benzoate, Pikrate u. s. w.	
CH^2O^2 krystallisirt	—2350	$C^2H^4O^2$ krystallisirt	—2130	$C^7H^6O^2$ ungefähr	—6500
CH^2O^2 flüssig	80	$C^2H^4O^2$ flüss. geg. 23^0	240	$C^5H^{10}O^2$ (Pivals.) fest	340
		$C^2H^4O^2$ flüss. geg. 7^0	0400	$C^6H^3(NO^2)^3O$	—7100
$CHKO^2$ trocken	— 930	$C^2H^3KO^2$ trocken	3270	$C^7H^5KO^2$	—1480
		$C^2H^3KO^2$ geschmolz.	3210	$C^7H^5NaO^2$	780
$CHNaO^2$ trocken	— 520	$C^2H^3NaO^2$ trocken	4080	$C^7H^5NH^4O^2$	—2690
$CHNH^4O^2$	—2940	$C^2H^3NaO^2$ geschmolz.	4230		
		$C^2H^3NaO^2 + 3H^2O$	—4580	$C^5H^9KO^2$ (Pivalat)	7350*)
$CHCa^1/_2O^2$	330	$C^2H^3Ca^1/_2O^2$	3510		
		$C^2H^3Ca^1/_2O^2 + ^1/_2H^2O$	2680	$C^6H^2K(NO^2)^3O$	—10000
$CHSr^1/_2O^2$	310	$C^2H^3Sr^1/_2O^2$	2780	$C^6H^2Na(NO^3)^3O$	—6440
$CHSr^1/_2O^2 + H^2O$	—2730	$C^2H^3Sr^1/_2O^2 + ^1/_4H^2O$	2630	$C^6H^2NH^4(NO^2)^3O$	—8700

*) $C^5H^{10}O^2$ (Pivalins. 1 Aeq. in 6 l) + $KO^1/_2$ (1 Aeq. in 2 l) . . . 13590. Ein Ueberschuss von Säure oder Alkali ändert nicht diese Zahl, welche derjenigen für die Essigsäure sehr nahe kommt.

Formiate.		Acetate.		Benzoate, Pikrate u. s. w.	
		$C^2H^3Ba^{1/2}O^2$	2620		
$CHBa^{1/2}O^2$	—1220	$C^2H^3Ba^{1/2}O^2+{}^{3/2}H^2O$	—410	MnO^4K sehr rein	—10300
		$C^2H^3Mn^{1/2}O^2$	6120		
		$C^2H^3Mn^{1/2}O^2+2H^2O$	0790	$NO^2Ba^{1/2}$	—2840
$CHZn^{1/2}O^2$	1990	$C^2H^3Zn^{1/2}O^2$	4910	$NO^2Ba^{1/2}+{}^{1/2}H^2O$	—4300
		$C^2H^3Zn^{1/2}O^2+{}^{1/2}H^2O$	3180		
$CHZn^{1/2}O^2+H^2O$	—1200	$C^2H^3Zn^{1/2}O^2+H^2O$	2120	CyKO	—5170
$CHCu^{1/2}O^2$	260	$C^2H^3Cu^{1/2}O^2$	1210	CyKS ungefähr	—5700
$CHCu^{1/2}O^2+2H^2O$	—3920	$C^2H^3Cu^{1/2}O^2+{}^{1/2}H^2O$	0400		
$CHPb^{1/2}O^2$	—3450	$C^2H^3Pb^{1/2}O^2$	0700		
		$C^2H^3Pb^{1/2}O^2+{}^{3/2}H^2O$	—2770		
		$C^2H^3AgO^2$	—4300		

Nitrate.		Chloride.		Bromide, Jodide, Cyanide etc.	
NO^3K	—8290	KCl	—4190	KBr	—5450
NO^3Na	—4660	NaCl	—1080	NaBr	—290
NO^3NH^4	—6200	NH^4Cl	—4000	$NaBr+2H^2O$	—4450
$NO^3Ca^{1/2}$	+1600(?)			KJ	—5320
$NO^3Ca^{1/2}+2H^2O$	—3810			NaJ	+1300
$NO^3Sr^{1/2}$	—2540	$Sr^{1/2}Cl$	5480	$NaJ+2H^2O$	—3980
$NO^3Sr^{1/2}+{}^{5/2}H^2O$	—6480	$Sr^{1/2}Cl+3H^2O$	—3650	KCy	—2860
$NO^3Ba^{1/2}$	—4640	$Ba^{1/2}Cl$	820	NH^4Cy	—4360
		$Ba^{1/2}Cl+H^2O$	—2610	$Hg^{1/2}Cy$	—1500
$NO^3Pb^{1/2}$	—4110	$Pb^{1/2}Cl$	—2000		
NO^3Ag	—5730	$Hg^{1/2}Cl$	—1520	NH^3,H^2S rein	—3250
		$Sn^{1/2}Cl+H^2O$	—2580		

II. *Zweibasische Salze.*

Sulfate.		Oxalate.		Tartrate.	
SO^3	37300				
SH^2O^4 kryst.	16060	$C^2H^2O^4$	—2290	$C^4H^6O^2$	—3450
SH^2O^4 flüssig	16920	$C^2H^2O^4+2H^2O$	—8490		
SO^4K^2	—6040	$C^2K^2O^4$	—4740	$C^4H^4K^2O^5$	—3560
SO^4KH	—3230	$C^2K^2O^4+H^2O$	—7730	$C^4H^4K^2O^6+{}^{1/2}H^2O$	—5560
SO^4Na^2	760 *)	$C^2Na^2O^4$	—4300	$C^4H^4Na^2O^6$	—1120
$SO^4Na^2+10H^2O$	—18100	C^2HNaO^4	—5600	$C^4H^4Na^2O^6+2H^2O$	—5880
SO^4NaH	—760	$C^2HNaO^4+H^2O$	—9500	$C^4H^5NaO^6$	—5660
$SO^4(NH^4)^2$	—2700	$C^2(NH^4)^2O^4$	—7980	$C^4H^5NaO^6+H^2O$	—8540
		$C^2(NH^4)^2O^4+H^2O$	—11470	$C^4H^4NaKO^6$ ungef.	—1870
				$C^4H^4NaKO^6+4H^2O$	—12340

Carbonate.			
CO^3K^2	6540	CO^3KH	—5320
$CO^3K^2+{}^{3/2}H^2O$	—240	CO^3NaH	—4270
CO^3Na^2	5540	CO^3NH^4H	—6280

*) Diese Zahl +760 stimmt überein mit den Werthen 760 von GRAHAM und 700 von FAVRE 1871. Sie entfernt sich dagegen merklich von dem von THOMSEN (siehe S. 519) beobachteten Werth —60, der auf einem reinen Beobachtungsfehler beruht, wie solcher der Ablesung des Thermometers, der chemischen Analyse oder jeder anderen Ursache entspringen kann; denn er entsteht nicht aus der unbestreitbaren Annäherung zwischen den beobachteten Zahlen und den nach irgend einer empirischen Formel, welche eine unvermeidliche Abweichung zulässt, berechneten Zahlen. Wenn BERTHELOT diesen von THOMSEN bei einem so einfachen Versuch der Lösung eines Salzes begangenen Irrthum hervorhebt (und Er könnte deren eine grosse Zahl von demselben Grössenrang aufführen), so will Er damit nur zeigen, dass die Zahlenwerthe dieses Forschers nicht die absolute Genauigkeit besitzen, welche THOMSEN (vergleiche z. B. *Jahresber.* f. 1871, 99 für 1870, 117) ihnen zuschreibt und auf welche hin Derselbe dreist die Arbeiten anderer Gelehrten verurtheile. Die bei thermochemischen Bestimmungen ins Spiel kommenden Verhältnisse seien zu verschiedenartig, als dass man von denselben immer eine so minutiöse Genauigkeit erhoffen könne.

Die *Auflösungswärme von Basen*, von Kali und Natronhydrat, von Ammoniak, von Kalk, Baryt und Strontian ist von BERTHELOT (*Compt rend.* 76, 1041, 1106; *J. B.* 1873, 83) bestimmt worden. KHO (56·1 g) entwickelt beim Auflösen in 260 H^2O + 12460 cal; käufliches reines Kali

welches $KHO + 0{\cdot}88\ H^2O$ enthielt, ergab nur + 4600 cal: endlich das reine krystallisirte Hydrat $KHO + 2H^2O$ —30 cal. Die Wärmeentwicklungen beim Verdünnen der Kalilösungen $KHO + n\,H^2O$ können durch die Formel $A = \frac{23000}{n^2}$ wiedergegeben werden bis zu $n = 11$; darüber hinaus muß das Glied $-\frac{23000}{10n}$ zugefügt werden; für Werthe von n über 32 reducirt sich die Formel auf das letztere Glied, es wird beim weiteren Verdünnen stets Wärme absorbirt. — Die Auflösungswärme von NaHO ergiebt sich zu + 9780 cal; für $NaHO + 0{\cdot}76\ H^2O$ zu + 7310 cal. Die Wärmeentwicklung beim *Verdünnen* der Natronlösungen $NaHO + n\,H^2O$ wird bis zu $n = 5{\cdot}6$ durch die Formel $A = \frac{23000}{n^2}$ ausgedrückt; für Werthe von n zwischen 5·6 und 18·4 muß man eine Correction von —600 einführen; endlich über $18{\cdot}4\,H^2O$ das weitere Glied $-\frac{23000}{2n}$. Die Molekularvolume der Natronlösungen nehmen allmählich mit der Verdünnung ab und bei 200 H^2O ist die Grenze dieser Contraction noch nicht erreicht; das Volum verdünnter Natronlösungen ist kleiner als dasjenige des Wassers, welches sie enthalten. — NH^3 entwickelt bei seiner Auflösung 8820 cal. Die Wärmeentwicklung beim Verdünnen der Ammoniaklösungen $NH^3 + n\,H^2O$ mit 200 H^2O werden durch die Gleichung $A = \frac{1270}{n}$ wiedergegeben. Ein Volum Wasser löst bei —16° 1270 Vol. NH^3. Das Molekularvolum der Lösung $NH^3 + n\,H^2O$ wird allgemein durch die Formel $V = 18n + 24 - \frac{1{\cdot}2}{n}$ ausgedrückt. — Die Wärmeentwicklung bei der Bildung der Hydrate von CaO, BaO, SrO, sowie die Auflösungswärmen dieser Hydrate in Wasser, wurde aus der Auflösungswärme in verdünnter Salzsäure abgeleitet:

$CaO + H^2O$ . . + 15100 cal; $BeO + H^2O$ . . + 17620 cal; $SrO + H^2O$ . . + 17·200 cal.

Die Auflösung der wasserfreien Base entwickelt:

CaO	conc. Lösung . . .	+ 18·100 cal,	verdünnte Lösung . . .	+ 19000 cal;
BaO	„ „	+ 27·880 „,	„ „	+ 28120 „ :
SrO	„ „	+ 26800 „,	„ „	+ 26800 „ .

Daraus leiten sich für die Auflösungswärmen der 3 Hydrate die Zahlen + 3000, + 10260, + 9460 ab. Die Bildung der Hydrate $BaH^2O^2 + 9H^2O$ und $SrH^2O^2 + 9H^2O$ entwickelt + 24320 und 24720 cal; die Auflösung derselben Hydrate in Wasser entwickelt — 14060 und —15080 cal. — Berthelot schließt aus den erhaltenen Zahlenwerthen auf das *Bestehen mehrerer Hydrate des Kalis und des Natrons*, welche wahrscheinlich theilweise in dissociirten Zustand in der Lösung vorhanden sind, und sucht weitere Stützen für diese Ansicht in einigen physikalischen und chemischen Erscheinungen. So in dem Umstand, daß nach Versuchen von Wüllner (siehe unten bei Dampfspannungen von Salzlösungen) die Wasserdampfspannung einer Salzlösung proportional dem Salzgehalt abnimmt, die Regel auf conc. alkalische Lösungen aber nur dann passt, wenn man die krystallisirten Hydrate $KHO, 2H^2O$ und $NaHO, 1^1/_2H^2O$ voraussetzt; daß ferner Rüdorff (vergl. S. 459) und de Coppet (vergl. S. 456) bei Untersuchung der Gefrierpunktserniedrigung zu derselben Meinung gelangt sind und letzterer sogar mehrere Hydrate in der Flüssigkeit annimmt. Diese Ansicht lasse sich auch auf die Fällung von Salzen durch Wasserentziehung stützen, welche z. B. erfolgt, wenn eine

conc. Kalilösung einer gesättigten Kaliumchloridlösung gegen 12° Wasser entzieht, so lange die alkalische Lösung weniger als $6H^2O$ auf KHO enthält, während bei verdünnteren Lösungen diese Erscheinung ganz aufhört.

Hieraus folgert BERTHELOT einige *Beziehungen zwischen den Lösungswärmen.* Die Kalium- und die Natriumsalze der nämlichen Säure zeigen manchmal eine fast constante Differenz : —3100 für die Chloride; —3700 für die Nitrate; —360 für die Pikrate; —3400 . 2 für die Sulfate. Zwischen den Natrium- und Ammoniumsalzen 2900 für die Chloride; 2500 für die Nitrate; 1700 . 2 für die Sulfate; 2300 für die Pikrate. Zwischen den Formiaten von Kalium und von Natrium beträgt der Unterschied nur —400; zwischen den Acetaten —800; zwischen den Oxalaten —200 . 2 u. s. w. Dagegen erheben sich die wasserfreien Acetate von Kalium, Natrium, Calcium, Baryum, Blei alle um ungefähr 4000 über die entsprechenden Formiate, was eine gewisse Analogie in der Constitution der beiden Reihen anzeigt. Man könnte leicht derartige Annäherungen vervielfachen, aber die Ausnahmen treten zu stark hervor, um eine absolute Verallgemeinerung zu gestatten.

Die *Auflösungswärme von Salzen* und die *spec. Wärme von Salzlösungen* ist neuerdings untersucht worden von A. WINKELMANN (*Pogg.* 1873, 149, 1 bis 32; *J. B.* 1873, 61). Wie letzterer einleitend erwähnt, war der erste, der messend verfolgte, wie viel Wärme verbraucht wird, um eine bestimmte Salzmenge in einer bestimmten Wassermenge zu lösen, GRAHAM (*Phil. Mag.* 1844, 24). Er benutzte die Mischungsmethode und bestimmte die Abkühlung, die in Folge des Lösungsprocesses eintritt, mittels des Thermometers. Die Resultate, die GRAHAM erhielt, konnten aber keine hinreichend genauen Werthe liefern, weil er nur annähernd den Einfluß der Umgebung auf die Temperatur des Wassers berücksichtigte und den Unterschied der spec. Wärmen der Lösung und des Wassers vollständig vernachlässigte. Indessen konnte er doch schon feststellen, daß die zur Lösung einer bestimmten Salzmenge nöthige Wärmemenge abhängig ist von der Temperatur, bei der die Lösung vor sich geht, und zwar daß im Allgemeinen die Wärmemenge wächst, wenn die Temperatur abnimmt. Die Abhängigkeit studirte PERSON (*Ann. Chim. Phys.* (3) 33, 449; *J. B.* 1851, 55) genauer an 6 Salzen, die er für wenige Procentgehalte untersuchte. Er gelangte hierbei zu derselben Beziehung, die sich später direct durch die mechanische Wärmetheorie begründen ließ. (Vergl. BERTHELOT, S. 287 u. S. 539.) Wird nämlich in p g Wasser 1 g Salz bei der constanten Temperatur t^1 durch die Wärmezufuhr λ^1 gelöst und ebenso ein anderesmal bei der Temperatur t^2 durch die Wärmezufuhr λ^2, so fand PERSON, wenn k die spec. Wärme der Lösung und c die des festen Salzes bedeutet, daß

$$\lambda^1 = \lambda^2 + \left(\frac{c + k}{p + 1} - k\right)(p + 1)(t^2 - t^1).$$

PERSON schloß aus seinen Untersuchungen ferner, daß die zur Lösung von 1 g Salz nöthige Wärmemenge verschieden ist je nach der Wassermenge, in der das Salz gelöst wird, und zugleich mit dieser zunehme.

Nach WINKELMANN's Versuchen besteht zwischen der Lösungswärme und der zum Lösen verwandten Wassermenge keine allgemeine einfache Beziehung, selbst die nicht, daß die Lösungswärme mit wachsender Wassermenge zunimmt.

Für die spec. Wärmen k der Lösungen der 6 untersuchten Salze und für die Auflösungswärme λ_0 und λ_{50} bei 0° und bei 50°, d. h. für die Wärmemenge, welche zuzuführen ist, um 1 g Salz in einer bestimmten Wassermenge zu lösen, hat WINKELMANN die nachstehenden Formeln berechnet, welche

innerhalb der beobachteten Werthe Gültigkeit haben und in welchen pg den Procentgehalt der Lösung bedeutet:

Chlornatrium:

$k = 0{\cdot}99608 - 0{\cdot}01079\ pg + 0{\cdot}000137\ pg^2$,
$\lambda = 32{\cdot}1 - 1{\cdot}837\ pg + 0{\cdot}0687\ pg^2$ bis $pg = 11{\cdot}2$,
$\lambda^0 = 28{\cdot}62 - 0{\cdot}8475\ pg + 0{\cdot}00791\ pg^2$, von $pg = 11{\cdot}2$ bis $pg = 32{\cdot}04$,
$\lambda^{50} = 6{\cdot}41 = 0{\cdot}07\ pg$, von $pg = 3{\cdot}09$ bis $pg = 26{\cdot}03$.

Natriumnitrat:

$k = 1{\cdot}0015 - 0{\cdot}01066\ pg + 0{\cdot}000161\ pg^2$, von $pg = 3{\cdot}02$ bis $pg = 19{\cdot}19$,
$k = 0{\cdot}9410 - 0{\cdot}004\ pg$, von $pg = 25{\cdot}03$ bis $pg = 40{\cdot}06$,
$k = 0{\cdot}8703 - 0{\cdot}002233\ pg$, von $pg - 40{\cdot}06$ bis $pg = 70{\cdot}09$,
$\lambda^0 = 64{\cdot}4 - 0{\cdot}728\ pg$, von $pg = 3{\cdot}03$ bis $pg = 23{\cdot}6$,
$\lambda_0\ 58{\cdot}1 - 0{\cdot}5221\ pg + 0{\cdot}002644\ pg^2$, von $pg = 23{\cdot}6$ bis $pg = 70{\cdot}0$,
$\lambda^{50} = 51{\cdot}1 - 0{\cdot}3037\ pg$, von $pg = 3{\cdot}03$ bis $pg = 31{\cdot}3$,
$\lambda^{50} = 45{\cdot}1 - 0{\cdot}123\ pg$, von $pg = 31{\cdot}3$ bis $pg = 70$.

Chlorkalium:

$k = 0{\cdot}9965 - 0{\cdot}011391\ pg + 0{\cdot}0001086\ pg^2$, von $pg = 3{\cdot}04$ bis $pg = 29{\cdot}4$,
$\lambda^0 = 69{\cdot}48 - 0{\cdot}75\ pg$, von $pg = 3{\cdot}04$ bis $pg = 9{\cdot}6$,
$\lambda^0 = 65{\cdot}54 - 0{\cdot}34\ pg$, von $pg = 9{\cdot}6$ bis $pg = 29{\cdot}4$,
$\lambda^{40} = 45{\cdot}3 - 0{\cdot}1\ pg$, von $pg = 3{\cdot}0$ bis $pg = 29{\cdot}4$.

Kaliumnitrat:

$k + 0{\cdot}9979 - 0{\cdot}01039\ pg + 0{\cdot}000143\ pg^2$, von $pg = 3{\cdot}05$ bis $pg = 19{\cdot}80$,
$\lambda^0 = 95{\cdot}9 - 2{\cdot}123\ pg$, von $pg = 3{\cdot}05$ bis $pg = 5{\cdot}6$,
$\lambda^0 = 85{\cdot}64 - 0{\cdot}161\ pg - 0{\cdot}0246\ pg^2$, von $pg = 5{\cdot}62$ bis $pg = 19{\cdot}8$,
$\lambda^{50} = 73{\cdot}66 - 0{\cdot}42\ pg$, von $pg = 3{\cdot}0$ bis $pg = 19{\cdot}8$.

Chlorammonium:

$k = 0{\cdot}9962 - 0{\cdot}01114\ pg - 0{\cdot}000132\ pg^2$, von $pg = 3{\cdot}03$ bis $pg = 25{\cdot}00$,
$\lambda^0 = 85{\cdot}66 - 0{\cdot}357\ pg - 0{\cdot}0192\ pg^2$, von $pg = 3{\cdot}0303$ bis $pg = 9{\cdot}98$,
$\lambda^0 = 78{\cdot}26 + 0{\cdot}387\ pg - 0{\cdot}0287\ pg^2$, von $pg = 9{\cdot}98$ bis $pg = 25{\cdot}0$,
$\lambda^{50} = 55{\cdot}1 + 0{\cdot}1\ pg\ \lambda$ von $pg = 3{\cdot}03$ bis $pg = 25$.

Ammoniumnitrat:

$k = 0{\cdot}9835 - 0{\cdot}00618\ pg$, von $pg = 3{\cdot}04$ bis $pg = 20{\cdot}0$,
$k = 0{\cdot}7925 + 0{\cdot}008555\ pg - 0{\cdot}0002575\ pg^2$, von $pg = 20{\cdot}0$ bis $pg = 40{\cdot}0$,
$\lambda^0 = 92{\cdot}25 + 1{\cdot}737\ pg + 0{\cdot}04025\ pg^2$, von $pg = 3{\cdot}04$ bis $pg = 20{\cdot}0$,
$\lambda^0 = 89{\cdot}1 - 0{\cdot}985\ pg + 0{\cdot}0105\ pg^2$, von $pg = 20{\cdot}0$ bis $pg = 40{\cdot}0$.

Die Zahlenwerthe für die spec. Wärmen des Ammoniumnitrats und auch des Chlorammoniums sind nicht so sicher wie die übrigen.

Die Formeln für die bei 50° verbrauchten Lösungswärmen stellen die wahren Werthe nur insoweit dar, als die Abweichungen von ihnen durch Beobachtungsfehler erklärt werden können.

Nach *theoretischen Betrachtungen* von Kirchhoff (*Pogg.* 103, 196; *J. B.* 1858, 47) hängt die *Wärmewirkung bei Auflösung* eines festen oder flüssigen Körpers in Wasser von der Dampfspannung der Lösung ab, gemäß der Formel $dQ = ATVF \frac{d}{dt} \log \left(\frac{F}{f}\right) dm$, worin dQ die durch Hinzufügung von einem Gewichte dm Wasser bei der Temperatur t absorbirte Wärme, $A = \frac{1}{425}$ das Wärmeäquivalent der Arbeits-

einheit, T=t + 273 die absolute Temperatur, V das spec. Volum des gesättigten Wasserdampfs bei der Temperatur t, F die Maximalspannung des Wasserdampfs bei derselben Temperatur bedeuten. MOUTIER (*Ann. chim. phys.* (4) 28, 515 bis 529; *Chem. Centr.* 1873, 344; *J. B.* 1873, 93) hat diese Theorie durch die Versuche von WÜLLNER (siehe das weiter unten) über die Wasserdampfspannungen für verschiedene Salzlösungen bei verschiedener Concentration zusammen mit den Versuchen von PERSON (vergl. S. 527) über die Auflösungswärme derselben Salze unter analogen Bedingungen geprüft und bestätigt gefunden.

Eine Reihe von Untersuchungen über die *Wärmeentwicklung und Volumänderung beim Auflösen von Salzen* in Wasser haben P. A. FAVRE und C. A. VALSON (*Compt. rend.* 1872, 73, 1144, 1376; 75, 330, 385, 1066; 1873, 77, 577; *J. B.* 1872, 71 bis 80; ferner bezüglich der nachträglichen Berichtigung zweier Zahlenwerthe *Compt. rend.* 77, 803, [1]) mitgetheilt unter dem Titel der „krystallinischen Dissociation". Wenn ein krystallisirtes Salz sich in Wasser löst, so tritt eine Reihe verschiedenartiger Erscheinungen auf, deren Gesetze wegen der Vielheit der Theilarbeiten, aus denen sich die Gesammtarbeit zusammensetzt, noch nicht erkannt sind. Die wichtigste und augenfälligste Seite dieser Vorgänge bieten die Wärmeverhältnisse dar, welche ein Maaß für die geleistete innere und äußere Arbeit abgeben. Allerdings giebt das Calorimeter nur das Gesammtverhältniß an und es ist nicht immer leicht, aus demselben die Antheile herauszufinden, welche den einzelnen Theilarbeiten zukommen. Wichtig ist ferner die Aenderung der Raumverhältnisse, da die Auflösung eines Salzes in der Regel von einer Verminderung des Gesammtvolums begleitet ist. Die Salze, welche die meiste Wärme entbinden, erleiden zugleich auch die stärkste Contraction, und wenn das Salz beim Krystallisiren Wasser aufnimmt, so findet der größte Theil der Contraction bei der Krystallbildung selbst statt. Es kann daher vorkommen, daß ein großer Theil der entwickelten Wärme eine Folge der Contraction ist. Die Verminderung des Gesammtvolums, des Salzes sowohl wie des Lösungsmittels, läßt sich leicht bestimmen durch Vergleichung der Dichte der Salzlösung mit den Dichten des Salzes und des Lösungsmittels. Da nun auch auf anderen Wegen eine Volumverminderung des Wassers bewirkt werden kann, z. B. durch Abkühlung, d. h. durch Entziehung einer gewissen Wärmemenge, so kann man die Zahl der Calorien, welche einer gewissen Contraction des Wassers entsprechen und demnach auch die dabei geleistete mechanische Arbeit bestimmen. Wenn man nun auf Grund der Principien der mechanischen Wärmetheorie annimmt, daß die verschiedenen Kräfte, welche dieselbe Wirkung hervorbringen und sich in einander überführen lassen, äquivalent sind, so folgt daraus, daß man durch Messung der Volumverminderung beim Auflösen der Salze ein Maaß für die von dem Salze auf das Wasser ausgeübte Coërcitivwirkung erlangt.

In erster Linie haben FAVRE und VALSON ihre Aufmerksamkeit auf Gruppen derartiger Salze gewandt, welche gewisse Analogien und gewisse Verschiedenheiten darbieten. Solche sind die in Bezug auf ihre Krystallisation beträchtlich verschiedenen *Sulfate*. Denn zunächst zeigen sich Abweichungen in Bezug auf Krystallform, ferner sind sie bald wasserfrei, bald von geringerem oder größerem Krystallwassergehalt bis zu 10 Aeq. Ueberdieß sind mehrere unter ihnen fähig, in Folge ihres Isomorphismus zusammen zu krystallisiren und sich dabei bezüglich ihres Krystallwassergehalts gegenseitig zu beeinflussen. Diese Salze werden demgemäß successive

in Form wasserfreier oder mehr oder weniger wasserhaltiger Krystalle oder endlich in theilweise entwässertem Zustande angewendet. Die Entwässerung wurde bald durch Erwärmen, bald durch längere oder kürzere Einwirkung von mehr oder weniger verdünntem Alkohol ausgeführt. Uebrigens wurden alle zu den Versuchen benutzten Salze analysirt, um genau den Wassergehalt zu erfahren. Gewisse Sulfate können indeß weder in völlig noch in theilweise entwässertem Zustande zu den Versuchen angewandt werden, weil ihre Lösung zu langsam erfolgt. Es sind dieß diejenigen des Eisens, des Nickels, des Kobalts, des Aluminiums, sowie der Alaune. Nachstehende Tabellen enthalten die beim Lösen von je 1 Aeq. in 1 l Wasser beobachteten Wärmeentwicklungen; die erste für wasserfreie oder mehr oder weniger wasserhaltige Salze, die zweite für zusammenkrystallisirte Salze, die dritte für verschiedene Sulfate mit verschiedenem, aber entsprechendem Wassergehalt.

Sulfat.	Formel.	2 Aequivalente.	Wärmeentwicklung.
Schwefels. Eisen	$SO^4Fe, 7H^2O$	278·00	— 4364 cal
„ Zink	$SO^4Zn, 7H^2O$	287·50	— 4148
„ Magnesia	$SO^4Mg, 7H^2O$	247·00	— 2620
„ Nickel	$SO^4Ni, 7H^2O$	281·00	— 3988
„ Kobalt	$SO^4Co, 7H^2O$	281·00	— 3360
„ Kupfer	$SO^4Cu, 5H^2O$	250·00	— 2432
„ Mangan	$SO^4Mn, 5H^2O$	241·00	+ 470
„ Cadmium	$SO^4Cd, 3H^2O$	262·00	+ 3062
„ Natrium	$SO^4Na^2, 10H^2O$	322·00	—18600
	SO^4Zn, H^2O	179·50	9624
	$SO^4Zn, 3·75H^2O$	229·60	4410
„ Zink	$SO^4Zn, 4·46H^2O$	241·78	2708
	$SO^4Zn, 4·55H^2O$	243·40	2396
	$SO^4Zn, 6·17H^2O$	262·60	— 794
„ Magnesia	SO^4Mg, H^2O	129·00	10986
„ Kupfer	SO^4Cu, H^2O	178·00	9468
„ Mangan	SO^4Mn, H^2O	169·00	8422
„ Cadmium	SO^4Cd, H^2O	226·00	6020
„ Magnesia	SO^4Mg	121·00	20304
„ Zink	SO^4Zn	161·50	8578
„ Kupfer	SO^4Cu	160·00	16298
„ Mangan	SO^4Mn	151·00	14170
„ Cadmium	SO^4Cd	208·00	10688
„ Natrium	SO^4Na^2	142·00	708
„ Kalium	SO^4K^2	164·00	— 6340
„ Ammonium	$SO^4(H^4N)^2$	132·00	— 1950

Sulfat.	Formel.	2 Aequivalente.	Wärmeentwicklung.	Die Krystalle enthalten
Schwefels. Kupfer und schwefels. Zink zusammenkrystallisirt.				
Schwefels. Zink	$SO^4Zn,5H^2O$	251·50	—2332 cal	23·28 Proc. $SO^4Zn,5H^2O$
„ Kupfer	$SO^4Cu,7H^2O$	286·00	—4120 cal	44·30 Proc. $SO^4Cu,7H^2O$
Schwefels. Kupfer und schwefels. Magnesia zusammenkrystallisirt.				
Schwefels. Magnesia	$SO^4Mg,5H^2O$	210·00	—2388 cal	10·94 Proc. $SO^4Mg,5H^2O$
„ Kupfer	$SO^4Cu,7H^2O$	286·00	—4260 cal	47·37 Proc. $SO^4Cu,7H^2O$

Sulfat	wasserfrei	mit $1H^2O$	mit $3H^2O$	mit $5H^2O$	mit $7H^2O$	mit $10H^2O$
SO^4Mg	20304 cal	10986 cal	—	—2388 cal	—3720 cal	—
Zn	18578	9624	—	—2332	—4148	—
Cu	16298	9468	—	—2432	—4260	—
Mn	14170	8432	—	+ 460	—	—
Fe	—	—	—	—	—4364	—
Ni	—	—	—	—	—3888	—
Co	—	—	—	—	—3360	—
Cd	10688	6020	3062 cal	—	—	—
Na^2	708	—	—	—	—	—18600
Am^2	—1950	—	—	—	—	
K^2	—7340	—	—	—	—	

Zuerst ergiebt sich aus diesen Zahlen, daß die wasserfreien Sulfate sehr verschiedene, im Allgemeinen aber positive Resultate ergeben, daß aber mit der Zunahme des Wassergehalts die Verschiedenheiten abnehmen. Die Differenzen sind schon auffallend geringer, wenn das Salz nur ein einziges Aequivalent Wasser enthält und bei 7 Aeq. bewegen sich die Unterschiede innerhalb sehr enger Grenzen: gleichzeitig werden alle Resultate negativ. Bei einem Wassergehalt von 5 Mol. macht nur das schwefels. Mangan eine Ausnahme. — Bezüglich der Wärmeerscheinungen bei zusammenkrystallisirten Salzen findet man einerseits, daß die Wärmeentwicklung bei der Auflösung des einen Salzes nahezu dieselbe bleibt, wenn in dem Wasser schon das andere Salz aufgelöst ist; die Gesammtentwicklung beim Auflösen zweier Salze in einer angemessenen Menge Wasser ist also gleich der Summe der einzelnen Wärmeentwicklungen. Aber andererseits liefern die zusammenkrystallisirten Salze eine hiervon sehr abweichende Wärmeentwicklung, indem die Doppelsalze bei ihrer Auflösung eine Wärmemenge binden, welche die Summe der durch die einzelnen Salze gebundenen Wärmemengen bedeutend übertrifft, wie folgende Tabelle lehrt.

Salz.	Wärmeentwicklung.	A. Summe.		B. Wärmeentwicklung.	Unterschied zwischen A u. B.
SO^4K^2 $SO^4Cu,5H^2O$	—6340cal —2432	—8772cal	Doppelsalz mit $7H^2O$	—14360cal	5588
$SO^4H^8N^2$ $SO^4Cu,5H^2O$	—1940 —2432	—4382	Doppelsalz mit $7H^2O$	—11244	4862
Cl^2K^2 $Cl^2Cu,2H^2O$	—9148 —4646	—4502	Doppelsalz mit $7H^2O$	—6982	2480

Zur Erkennung des *Einflusses der Volumänderungen auf die Wärmeentwicklung beim Lösen* von Salzen haben FAVRE und VALSON die Dichten der Salze sowohl im wasserfreien als auch im krystallisirten wasserhaltigen Zustande und überdieß auch die Dichten der entsprechenden normalen Lösungen, d. h. derjenigen Lösungen, welche je zwei in Grammen gegebene Aeq. des wasserfreien Salzes in zwei Litern enthalten, genau bestimmt. Dieselben sind dabei durch Vergleichung Ihrer Ergebnisse mit denjenigen anderer Beobachter zu der Ueberzeugung gelangt, daß die *Dichte* eines Salzes keine absolut constante Größe ist. Vielmehr muß man annehmen, daß die Umstände der Entstehung des Salzes, z. B. die langsamere Krystallisation oder rasche Erzeugung durch Fällung, geringe Abweichungen zur Folge haben. Bekanntlich hat man dieß schon für verschiedene andere Körper, z. B. Schwefel, Phosphor und eine große Anzahl von Metallen, dargethan. Vielleicht ist es auch nothwendig, die Capillarwirkung zu berücksichtigen, wenn man die Dichte pulverförmiger Salze, die in diesem Zustande eine große Oberfläche darbieten, unter einer Flüssigkeit bestimmt. Endlich kann auch letztere eine wirklich chemische Wirkung ausüben, wie z. B. durch der Luft ausgesetztes Terpentinöl die Jodüre unter Abscheidung von Jod zersetzt werden. In folgender Tabelle sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt:

Formel.	Dichte des wasserfreien Salzes.	Temperatur	Dichte des wasserhaltig. Salzes.	Temperatur	Dichte der normalen Flüssigkeit	Temperatur
$Cl^2Ca,6H^2O$	2·160	27·0	1·701	17·1°	1·0439	15·0°
$Cl^2Sr,6H^2O$	3·035	17·2	1·932	17·2	1·0667	15·0
$Cl^2Ba,2H^2O$	3·844	16·8	3·054	15·5	1·0887	14·9
$Br^2Na^2,4H^2O$	3·198	17·3	2·165	16·8	1·0768	14·8
$Br^2Sr,6H^2O$	3·985	20·5	2·358	17·9	1·1024	18·2
$J^2Na^2,4H^2O$	3·654	18·2	2·448	20·8	1·1104	14·8
$N^2O^6Ca,4H^2O$	2·504	17·9	1·878	18·0	1·0578	14·8
$N^2O^6Sr,4H^2O$	2·980	16·8	2·249	15·5	1·0811	14·8
$SO^4Na^2,10H^2O$	2·681	20·7	1·455	26·5	1·0606	21·2
$SO^4Cu,5H^2O$	3·707	19·0	2·248	18·9	1·0776	20·2
$SO^4Al^2/_3,6H^2O$	2·672	22·5	1·767	22·1	1·0568	22·0
$SO^4Cr^2/_3,5H^2O$	2·743	17·2	1·867	17·2	1·0600	15·0
$SO^4\left(\frac{K^2,Cu}{2}\right)\frac{7H^2O}{2}$	2·784	20·5	2·186	18·8	1·0713	20·2
$CO^3Na^2,10H^2O$	2·407	20·5	1·456	19·0	1·0519	18·2
$B^2O^7Na^2,10H^2O$	2·371	20·0	1·711	20·0	1·0190	20·2
$B^2O^6,6H^2O$	1·825	21·6	1·493	20·5	1·0106	20·2

Mit Hülfe dieser Zahlen lassen sich nun die Contractionsverhältnisse feststellen und z. B. für das *Natriumcarbonat* folgendermaßen berechnen:

Wasserfreies Salz { Aequivalent P . . . . . 106 g; Dichte D . . . . 2·407; Volum $V = \frac{P}{D}$ . . . . 44·04 cbcm

Wasserhaltiges Salz mit $10H^2O$ { Aequivalent P 286 g; Dichte D . . 1·456; Volum $V = \frac{P}{D}$ 196·44 cbcm

Volum des wasserfreien Salzes . . . . 44·0 cbcm
Volum des Krystallwassers . . . . 180·0 cbcm
Summe beider Volume . . . . 224·0 cbcm
Volum von $CO^3Na^2,10H^2O$ . . . . 196·4 cbcm
Contraction bei der Krystallbildung . . . . 27·6 cbcm

Normale Lösung { Gewicht der Flüssigkeit P . 2106·0 g; Dichte D . . . . 1·0519; Volum $V = \frac{P}{D}$ . . . . . 2002·0 cbcm

Das wasserfreie Natriumcarbonat und das Wasser erleiden, indem sie sich zu einem Krystalle mit 10 Moleküle Wasser verbinden, eine Contraction von 27·6 cbcm auf 224·0 cbcm, d. h. ungefähr um $^1/_8$ des Gesammtvolums der zusammentretenden Bestandtheile. Da das Volum des wasserfreien Salzes 44·0 und dasjenige der normalen Lösung 2002·0 cbcm ist, so hat das Gesammtvolum der Bestandtheile 2044·0 cbcm eine Contraction um 42·0 cbcm erlitten. Wenn man von dieser Contraction von 42·0 cbcm, welche der Lösung des wasserfreien Salzes entspricht, die Contraction 27·6 cbcm, welche bei der Krystallbildung stattfindet, abzieht, so bleiben 14·4 cbcm, welche Zahl der Contraction entspricht, die durch die Auflösung von 2 Aequivalenten wasserhaltigen Salzes entsteht.

Wenn man diese Rechnung für jedes der obigen Salze ausführt, so ergeben sich die in den Rubriken a, b, (a—b) aufgeführten Zahlen nachstehender Tabelle. a bedeutet die Contraction des Gesammtvolums von Salz und Lösungsmittel, veranlaßt durch die Auflösung des wasserfreien Salzes; b die Contraction während der Krystallbildung und (a—b) die Contraction in Folge der Auflösung des wasserhaltigen

Salzes. Zugleich enthält diese Tabelle noch die Auslegung der Versuchsresultate vom thermischen und mithin auch vom mechanischen Gewichtspunkt aus. Nach H. Kopp ist nämlich der Ausdehnungscoëfficient des Wassers bei 15° ungefähr 0·0001320. Daraus folgt, daß sich 1 l Wasser bei der Abkühlung um 1° auf 999·8680 cbcm zusammenzieht und daß eine Contraction um 1 cbcm für 1 l einer Temperaturerniedrigung von 7·576° entspricht, d. i. einer Wärmeabgabe von 7576 cal, wenn das Gramm als Einheit gilt, welche Zahl demnach das Maß für die Arbeit abgiebt, die nöthig ist, um das Volum von 1 l Wasser um 1 cbcm bei 15° zu vermindern. Um daher die Wärmewirkungen, welche den mit a, b und (a—b) bezeichneten Contractionen entsprechen, in Calorien auszudrücken, hat man die betreffenden Zahlen mit 7576 zu multipliciren. Auf diese Weise sind die in den Columnen A, B und (A—B) verzeichneten Zahlen erhalten worden.

Formel	a cbcm	A cal	b cbcm	B cal	(a—b)cbcm	(A—B) cal
$Cl^2Ca,6H^2O$ . . .	29·0	219714	30·6	231826	—1·6	—12122
$Cl^2Sr,6H^2O$ . . .	28·6	216674	22·2	168188	6·4	48486
$Cl^2Ba,2H^2O$ . . .	24·6	186370	10·2	77276	14·4	109094
$Br^2Na^2,4H^2O$ . .	16·0	121216	8·0	60608	8·0	60608
$Br^2Sr,6H^2O$ . . .	23·6	160794	19·4	146974	4·2	31820
$J^2Na^2,4H^2O$ . .	10·8	81820	2·0	15152	8·8	66668
$N^2O^6Ca,4H^2O$ . .	19·4	146974	11·6	87882	7·8	59092
$N^2O^6Sr,4H^2O$ . .	25·4	192430	17·0	128792	8·4	63638
$SO^4Na^2,10H^2O$.	33·4	253038	11·6	87882	21·8	165156
$SO^4Cu,5H^2O$ . .	38·6	292434	22·0	166672	16·6	125762
$SO^4Al^2/_3,6H^2O$ . .	42·0	318192	25·0	189400	16·0	128792
$SO^4Cr^2/_3,5H^2O$ . .	37·0	280312	19·2	145460	17·8	134852
$SO^4\left(\frac{K^2,Cu}{2}\right),\frac{7H^2O}{2}$.	37·0	280312	12·2	92428	24·8	187884
$CO^3Na^2,10H^2O$.	42·0	318192	37·6	209098	14·4	109094
$B^4O^7Na^2,10H^2O$.	68·8	521228	41·8	316676	27·0	204552
$B^2O^6,6H^2O$ . . .	32·4	245462	18·6	140914	13·8	104548

In der weiter folgenden Tabelle ist die durch das Quecksilbercalorimeter bestimmte positive oder negative Wärmeentwicklung bei Lösung der wasserfreien Salze unter C, diejenige bei Lösung der wasserhaltigen unter C′ aufgeführt. Die Differenz C—C′ ist demnach die *der Krystallbildung entsprechende Wärmemenge.*

Formel	C	C′	C—C′
$Cl^2Ca,6H^2O$ . . .	+ 18106 cal	— 3258 cal	+ 21364 cal
$Cl^2Sr,6H^2O$ . . .	+ 10966	— 7172	+ 18138
$Cl^2Ba,2H^2O$ . . .	+ 2344	— 4836	+ 7180
$Br^2Na^2,4H^2O$ . . .	+ 218	— 9764	+ 9982
$Br^2Sr,6H^2O$ . . .	+ 15700	— 6224	+ 21924
$J^2Na^2,4H^2O$ . . .	+ 3524	— 14768	+ 18292
$N^2O^6Ca,4H^2O$ . . .	+ 4028	— 8122	+ 12150
$N^2O^6Sr,4H^2O$ . . .	— 4696	— 12830	+ 7954
$SO^4Na^2,10H^2O$ . .	+ 608	— 18600	+ 19308
$SO^4Cu,5H^2O$ . . .	+ 16396	— 2578	+ 18944
$SO^4Al^2/_3,6H^2O$ . .		+ 2718	
$SO^4Cr^2/_3,5H^2O$ . .		— 2170	
$SO^4\left(\frac{K^2,Cu}{2}\right),\frac{7H^2O}{2}$.	+ 8380	— 13708	+ 22088
$CO^3Na^2,10H^2O$ . .	+ 7316	—15680	+ 22996
$B^4O^7Na^2,10H^2O$ . .	+ 10184	—22220	+ 32404

Die Gesammtheit der Ergebnisse führt zu den nachstehenden Schlußfolgerungen: 1) Die Salze ordnen sich nach den Contractionen in fol-

gender aufsteigender Reihe: Borate, Carbonate, Sulfate, Chloride, Nitrate, Bromide, Jodide. 2) Die durch ein wasserfreies Salz bewirkte Contraction ist größer als die durch das wasserhaltige Salz bewirkte. Das Chlorcalcium allein zeigt in dieser Hinsicht keine große Verschiedenheit in genannten beiden Zuständen. 3) Die Contraction, welche durch Auflösung eines wasserhaltigen Salzes hervorgebracht wird, ist im Allgemeinen geringer als die durch die Krystallbildung bewirkte Contraction. 4) Die Wärmemengen, welche den Contractionen entsprechen, sind weit größer als die durch das Calorimeter angegebenen. Dieß rührt daher, daß die durch die Contraction des Wassers bei der Auflösung erzeugte Wärmemenge nicht, wie bei der freien Abkühlung, nach außen geht und fühlbar wird, sondern oft vollständig durch das sich auflösende Salz, welches sich dissociirt, absorbirt und damit latent wird. Die durch das Calorimeter angegebene Wärmeentwicklung ist daher nur die Differenz (in der Regel von negativem Vorzeichen) zwischen dem thermopositiven Vorgang der Contraction des Wassers und dem thermonegativen Vorgang der Dissociation der Salzelemente. 5) Nach dem Vorhergehenden müssen die durch das Calorimeter gefundenen Wärmeentwicklungen der letzten Tabelle von denjenigen der vorletzten Tabelle abgezogen werden, um diejenigen Wärmemengen zu erhalten, welche ausschließlich der Erscheinung der Lösung zugehören. So verursacht z. B. das wasserfreie Natriumcarbonat bei der Auflösung eine Volumverminderung von 42 cbcm, welche 318192 cal entspricht; von diesen giebt aber das Calorimeter nur 7316 cal an; die der Auflösung zukommende Wärmebindung beträgt also 310876 cal. Andererseits verursacht die Auflösung des krystallisirten Natriumcarbonats eine Volumverminderung von 14·4 cbcm, welche 109094 cal entspricht; das Calorimeter dagegen giebt —15680⁰ cal an; die der Auflösung von CO^3Na^2, $10H^2O$ zukommende Wärmebindung beträgt also 318192— (—15680) = 124774 cal. 6) Endlich sind die Werthe von C—C′ der letzten Tabelle sämmtlich positiv, woraus folgt, daß alle untersuchten Salze, welche bei ihrer Krystallisation Wasser aufnehmen, dabei Wärme entbinden.

Auch die *Wärmeentwicklungen und Volumveränderungen beim Lösen der Alaune* in Wasser haben P. A. Favre und C. A. Valson (*Compt. rend.* 1872, 74, 1016, 1165; 75, 798, 925, 1000; *J. B.* 1872, 80) untersucht, um über die krystallinische Dissociation Aufschluß zu erhalten. Diese Gruppe von analogen Salzen zeigt demselben Typus angehörige Formeln und in Bezug auf Krystalle eine Uebereinstimmung, die nichts zu wünschen übrig läßt. In den beiden nachstehenden Tabellen sind die Hauptergebnisse zusammengefaßt. Die in der Columne v enthaltenen Zahlen geben die Volumzunahme in cbcm, welche 2 l Wasser durch die Auflösung von 2 Aeq. Salz erleiden. Aus dem doppelten Aequivalentgewicht P und der Dichte D der Salze erhält man deren Volum $V = \frac{P}{D}$. Vor der Auflösung ist das Gesammtvolum $= 2 + V$, nach der Auflösung $= 2 + v$; daher ist $V - v$ die Contraction. Da in der Tabelle V^1 das Volum des krystallisirten Salzes, v^1 die Volumzunahme des Wassers beim Lösen desselben bezeichnet, so bedeuten die Differenzen $V^1 - v^1$ die Contractionen in Folge der Auflösung des krystallisirten Salzes und $V - v$ diejenigen in Folge der Auflösung des wasserfreien Salzes. Die Columne $V^2 = V + 6H^2O$ enthält das Volum des wasserfreien Salzes vermehrt um das Volum des Krystallisationswassers in unverbundenem Zustande gedacht.

Formel der Salze.	V cbcm	V^1 cbcm	$V^2 = V + 6H^2O$ cbcm	$V^2 - V^1$ cbcm.	v cbcm	V − v cbcm	v^1 cbcm	$V^1 - v^1$ cbcm
SO^4K^2	65·60				39·42	26·18		
SO^4Am^2	75·76				53·96	20·80		
$SO^4Al^2/_3$	42·76				0·70	42·06		
$SO^4\left(\frac{3Al^2/_3, K^2}{4}\right) + 6H^2O$	59·38	135·96	157·38	21·42	9·66	39·72	117·62	18·34
$SO^4\left(\frac{3Al^2/_3, Am^2}{4}\right) + 6H^2O$	50·86	138·72	158·86	20·14	13·76	37·10	121·24	17·48
$SO^4\left(\frac{3Fe^2/_3, K^2}{4}\right) + 6H^2O$	52·90	137·68	160·90	23·22	21·08	31·82	130·36	7·32
$SO^4\left(\frac{3Fe^2/_3, Am^2}{4}\right) + 6H^2O$	53·38	140·76	161·38	20·62	24·68	28·70	132·70	8·06
$SO^4\left(\frac{3Cr^2/_3, K^2}{4}\right) + 6H^2O$	52·42	137·80	160·42	22·62	14·14	38·28	122·08	15·28
$SO^4\left(\frac{3Cr^2/_3, Am^2}{4}\right) + 6H^2O$	53·30	141·28	161·30	20·02	17·36	35·94	125·40	15·88
$SO^4Al^2/_3 + 6H^2O$	42·76	125·80	150·76	24·96	0·70	42·10	108·68	17·12

Die nachfolgende Tabelle enthält die Wärmemengen, welche der inneren Arbeit der Auflösung entsprechen. Die Zahlenwerthe werden erhalten durch Multiplikation der entsprechenden Werthe der vorigen Tabelle mit 7576, welche Zahl derjenigen Wärmemenge entspricht, die einem Liter Wasser bei einer Volumverminderung um 1 cbcm entzogen wird (vergl. S. 533).

	Formel der Salze.	V—v cal	$V^1 - v^1$ cal	$V^2 - V^1$ cal
	SO^4K^2	198340		
	SO^4Am^2	157580		
	$SO^4Al^2/_3$	318646	129702	189096
Alaune.	Aluminium-Kalium	300918	138944	162278
Alaune.	Aluminium-Ammonium	281070	132428	152580
Alaune.	Eisen-Kalium	241068	55456	186218
Alaune.	Eisen-Ammonium	217432	61062	156218
Alaune.	Chrom-Kalium	290010	119094	171370
Alaune.	Chrom-Ammonium	272282	120306	151672

Die Interpretation dieser Zahlen führt zu denselben oder ganz ähnlichen Folgerungen, wie solche auf S. 534 schon für andere Salze gezogen wurden. — Die Zahlen dieser letzt vorstehenden Tabelle sind sehr hoch gegenüber den durch das Calorimeter erhaltenen sehr niedrigen und nicht selten negativen Ergebnissen in nachstehenden Tabellen, was auf einen hohen Betrag der Lösungsarbeit deutet, in welcher nach FAVRE und VALSON vielleicht tiefer gehende Modificationen inbegriffen sind:

Wärmeentwicklung bei der Lösung von 1 Aeq. Alaun in ungefähr 1000 Aeq. Wasser.

Alaune	Aequivalent.	Wärmeentwicklung bei 8 bis 11°	Wärmeentwicklung bei 19 bis 21°
Kaliumalaun	474·5	— 9803 cal	— 9888 cal
Ammoniumalaun	453·5	— 9580	— 9631
Kaliumchromalaun	500·5	— 9651	— 9499
Ammoniumchromalaun	479·5	— 9628	— 9889
Kaliumeisenalaun	503·0	— 16016	
Ammoniumeisenalaun	482·0	— 16571	— 18060

Wärmeentwicklung durch Bildung von gesättigten Lösungen bei Ueberschuß von Alaun.

Alaune	Aequivalent	Wärmentwicklung	Temperatur	Salzmenge in 100 g Wasser
Kaliumaluminiumalaun	474·5	— 9627 cal	19·5°	11·115 g
Ammoniumaluminiumalaun	453·5	— 9692	20·1	11·255
Kaliumchromalaun	500·5	— 9706	20·2	20·910
Ammoniumeisenalaun	482·0	— 18570	20·1	80·320

Hiernach übt die Menge des Lösungswassers keinen Einfluß aus, denn die Resultate beider Tabellen stimmen überein.

Für eine dritte bei 20° ausgeführte Versuchsreihe waren die Alaune vorher bei 85° getrocknet worden. Um die ganze Menge der Hydratationswärme der ungefähr noch 10 Aeq. Wasser enthaltenden Alaune zu erhalten, muß man von den beobachteten Wärmeentwicklungen A diejenigen für die 24 Aeq. Wasser enthaltenden Salze in den nächst vorstehenden Tabellen verzeichneten abzählen oder, da sie negativ sind, mit entgegengesetzten Vorzeichen hinzuzählen.

Alaun, getrocknet bei 85°	Noch vorhandene Aeq. Wasser	Aequivalent	Wärmeentwicklung A	Hydratationswärme
Kaliumaluminiumalaun	10·00	348·50	12416 cal	22047 cal
Ammoniumaluminiumalaun	10·83	335·00	12093	21724
Kaliumchromalaun	11·67	389·50	3825	
Ammoniumchromalaun	10·75	360·25	4851	

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse verzeichnet, welche durch Auflösung von schwefels. Thonerde in reinem Wasser, in einer Lösung von 1 Aeq. schwefelsauren Kalis, in einer solchen von 1 Aeq. schwefelsauren Ammoniaks und durch Auflösung desselben bei 100° getrockneten Salzes erhalten worden:

Schwefelsaure Thonerde	Formel	2 Aequivalente.	Wärmeentwicklung.	Hydratationswärme.
gelöst in reinem Wasser	$(SO^4)3Al^2,18H^2O$	667·0	8156 cal	
gelöst in einer Lösung von 1 Aeq. schwefels. Kali	„	„	7964	
gelöst in einer Lösung von 1 Aeq. schwefels. Ammoniak	„	„	8128	
getrocknet bei 100°	$(SO^4)3Al^2,6H^2O$	451·0	55994	55994—8156= 47838 cal

Gemäß den 3 ersten der nächst vorstehenden Wärmeentwicklungen entstehen die Alaune nicht aus ihren constituirenden Bestandtheilen innerhalb einer wässrigen Lösung.

Folgende Tabelle für die *Volumänderung und Wärmeentwicklung beim Lösen wasserfreier Salze* haben FAVRE u. VALSON (*Compt. rend.* 77, 802; *J. B.* 1873, 87) noch aus ihren Bestimmungen abgeleitet. In derselben geben die beiden ersten Columnen je 1 Aeq. der Salze in Grammen P; D bezeichnet die Dichte des festen wasserfreien Salzes; $V = \frac{P}{D}$ das Volum von 1 Aeq.; d die Dichte der normalen Lösung, welche auf 1 l Wasser 1 Aeq. Salz enthält; v die daraus berechnete Volumvergrößerung von 1 l Wasser durch Auflösung von 1 Aeq. Salz; C = (V—v) 7576 cal (vergl. S. 533); C' bezeichnet die mit Hülfe des Quecksilbercalorimeters bestimmte Wärmeentwicklung beim Auflösen des Salzes; C—C' läßt sich dann als die in Wärmeeinheiten ausgedrückte innere Arbeit betrachten:

Salze.	P	D	$V = \frac{P}{D}$ cbcm.	d	v cbcm.	V—v cbm.	$\frac{V-v}{V}$	c cal.	C¹ cal.	C—C¹ cal.
$\frac{B^2O^7Na^2}{2}$	101	1·371	42·6	1·0920	8·2	34·4	0·87	260614	5092	255522
$\frac{B^2O^7(NH^4)^2}{2}$	96	—	—	1·0678	10·2	—	—	—	—	—
$\frac{CO^3Na^2}{2}$	53	2·407	22·0	1·0619	1·0	21·0	0·95	227280	3658	223622
$\frac{CO^3(NH^4)_2}{2}$	48	—	—	1·0178	10·3	—	—	—	—	—
$\frac{SO^4Al^2/_3}{2}$	57·17	2·672	21·4	1·0568	0·4	11·0	0·98	159098	—	—
$\frac{SO^4Cu}{2}$	80	3·707	21·6	1·0776	2·3	19·3	0·88	146217	8198	138019
$\frac{SO^4Cr^2/_3}{2}$	65·83	2·743	24·0	1·0600	5·5	18·5	0·77	140156	—	—
$\frac{SO^4Na^2}{2}$	71	2·681	26·5	1·0606	9·8	16·7	0·70	126519	354	126165
$\frac{SO^4K^2}{2}$	87	2·653	32·8	1·0662	19·6	13·2	0·40	100003	—3361	103364
$\frac{SO^4(NH^4)^2}{2}$	66	1·766	37·4	1·0378	27·3	10·1	0·27	76518	— 979	77496
FlNa	42	2·793	15·0	1·0365	5·3	3·7	0·64	73487	— 205	77692
FlK	58	2·465	23·5	1·0468	10·7	12·8	0·55	96273	3135	93838
$FlNH^4$	37	1·972	18·8	1·0214	15·3	3·5	0·19	26516	—1447	27963
$\frac{Cl^2Sr}{2}$	79·5	3·035	26·1	1·0667	11·8	14·3	0·54	108337	5483	102854
$\frac{Cl^2Ba}{2}$	104·5	3·844	27·1	1·0887	14·8	12·3	0·45	93185	1172	92013

Salze.	P	D	$V + \frac{P}{D}$ cbcm	d	v cbcm.	V—v cbcm.	$\frac{V-v}{V}$	c cal.	C¹ cal.	C—C¹ cal.
$\frac{Cl^2Ca}{2}$	55·5	2·160	25·7	1·0439	11·2	14·5	0·56	109852	9053	100799
ClNa	58·5	2·143	27·3	1·0396	18·3	9·0	0·33	68104	—1002	69186
ClK	74·5	1·976	37·7	1·0444	28·9	8·8	0·23	66669	—4462	71131
$ClNH^4$	53·5	1·525	35·1	1·0157	37·2	—2·1	—0·06	—15910	—4063	—11874
$\frac{N^2O^6Sr}{2}$	105·75	2·980	35·5	1·0811	22·8	12·7	0·36	96215	—2348	98563
$\frac{N^2O^6Ba}{2}$	131	3·208	40·8	1·1038	24·6	16·2	0·40	122731	—4583	127314
$\frac{N^2O^6Ca}{2}$	82	2·504	32·7	1·0578	23·0	9·7	0·29	73487	+2014	71473
NO^3Na	85	2·241	37·9	1·0540	29·4	8·5	0·22	64396	—4842	69238
NO^3K	101	2·093	48·3	1·0591	38·7	9·6	0·20	72730	—8330	81060
NO^3NH^4	80	1·668	48·0	1·0307	47·9	0·1	0·02	758	—6325	7083
$\frac{Br^2Sr}{2}$	123·75	3·985	31·1	1·1024	19·3	11·8	0·37	89397	7850	81547
$\frac{Br^2Ba}{2}$	149	4·645	32·1	1·1253	21·1	11·0	0·34	83336	2370	80966
BrNa	103	3·198	32·2	1·0770	24·2	8·0	0·24	60608	109	60499
BrK	119	2·524	47·2	1·0800	36·1	11·1	0·23	84094	—4992	89086
$BrNH^4$	98	2·429	40·3	1·0520	43·9	—3·6	—0·09	—27274	—4472	—22802
JNa	150	3·654	41·0	1·1105	35·6	5·4	0·13	40910	1762	39148
JK	166	2·946	56·4	1·1135	47·2	9·2	0·16	69699	—5169	74868
JNH^4	145	2·480	50·8	1·0847	55·9	—5·1	—0·10	—38638	—3588	—35050

Nach den mitgetheilten Beobachtungen über die spec. Wärmen von Salzlösungen von MARIGNAC (vergl. S. 500), von THOMSEN (vergl. S. 496), von SCHÜLLER (vergl. S. 503), von WINKELMANN (vergl. S. 527) ist die Molekularwärme einer verdünnten Lösung immer geringer als die Summe derjenigen des wasserfreien Salzes und derjenigen des Lösungswassers. Die Abweichung wächst mit der Verdünnung und scheint einer gewissen Grenze zuzustreben, so daß die Wärmecapacität verdünnter Lösungen schließlich geringer wird als diejenige des Lösungswassers allein für sich. Den Einfluß dieses Verhaltens auf die *Wärmeentwicklungen beim Lösen bei verschiedenen Temperaturen* und beim Verdünnen concentrirterer Lösungen hat BERTHELOT (*Compt. rend.* 1874, 78, 1722 bis 1730) näherer Betrachtung unterzogen. Es sei C die Molekularwärme des Salzes, $n H^2O$ die Wassermenge für Lösung von 1 Mol. Salz, $18n + K$ die Wärmecapacität dieser Lösung. Es ist dann nach den eben angeführten Beobachtungen $K < C$ und selbst < 0 für verdünntere Lösungen. Es ist nun zwischen den Temperaturen τ und t die Wärmecapacität der Bestandtheile für sich $U = (18n + C)(\tau - t)$ und diejenige der Lösung $V = (18n + K)(\tau - t)$, folglich $U - V = (C - K)(\tau - t)$ und nach Gleichung (50) auf S. 287 $Q_\tau = Q_t + U - V = (C - K)(\tau - t)$. Ist nun $K > C$, wie dieß z. B. für die Lösung eines wasserfreien Salzes in einer größeren Wassermenge stets der Fall ist, und es wird bei einer Temperatur t beim Lösen Wärme gebunden, so wird die Wärmebindung fortwährend wachsen in dem Maße als die Anfangstemperatur τ abnimmt gegenüber t; die Wärmebindung wird dagegen um so geringer werden, je höher die Anfangstemperatur wird, bis bei einer gewissen Temperatur die Lösung ohne Wärmebindung und ohne Wärmeentbindung stattfindet. Bei weiterem Steigen der Anfangstemperatur tritt eine mit dieser Temperatur zunehmende Wärmeentbindung ein. Wird umgekehrt bei einer Temperatur t Wärme entbunden, so nimmt mit abnehmender Anfangstemperatur τ die Wärmeentbindung ab, wird bei einer gewissen Grenze gleich 0 und geht bei weiterem Sinken der Anfangstemperatur in eine wachsende Wärmebindung über.

Für die *Temperatur τ der Lösung ohne Wärmeentwicklung* besteht die Gleichung $Q_\tau = Q_t + U - V = Q_t + (18n + C)(\tau - t) - (18n + K)(\tau - t) = 0$, woraus

$$\tau = -\frac{Q_t}{C - K} + t \quad \ldots\ldots\ldots \quad (51).$$

So z. B. findet nach BERTHELOT beim Lösen von *wasserfreiem Natriumsulfat* folgende Wärmeentwicklung bei 21·5° statt:

Na^2SO^4 (142 g) + $400 H^2O$ (7200 g) . . . 780 cal.

Es sei nun die Temperatur zu berechnen, bei welcher die Lösung ohne Wärmeentwicklung stattfindet. Für das feste Salz ist nach S. 48 die Molekularwärme C = 32·2; diejenige des Anfangssystems = 7200 + 32·2 = 7232·5. Für das Endsystem, d. h. die entstehende Lösung ist

	spec. Wärme.	Molekular-wärme.	U—V	τ
nach SCHÜLLER	0·9835	7222	(7232·5—7222) (τ—21·5)	—52·8°
„ MARIGNAC	0·9805	7199	(7232·5—7199) (τ—21·5)	— 2·8°
„ THOMSEN	0·976	7166	(7232·5—7166) (τ—21·5)	+ 9·8°

Die vorstehenden Werthe unter τ berechnen sich nach der Gleichung $Q_\tau = 780 + (U-V) = 0$, wonach

$$\tau_{Sch} = -\frac{780}{10{\cdot}5} + 21{\cdot}5 = -52{\cdot}8^0;\ \tau_M = -\frac{780}{33{\cdot}5} + 21{\cdot}5 = -2{\cdot}8^0;\ \tau_{Th} = -\frac{780}{66{\cdot}5} + 21{\cdot}5 = 9{\cdot}8^0.$$

Aus unmittelbaren Beobachtungen, welche Berthelot bei + 2·5°, + 3°, + 3·9° angestellt hat und welche alle eine kleine Wärmebindung ergaben, bestimmt derselbe die Temperatur, bei welcher die Lösung ohne Wärmeentwicklung stattfindet, zu ungefähr 7°, welcher Werth zwischen den beiden aus den Beobachtungen von Marignac und von Thomsen abgeleiteten liegt. — Die Sicherheit der Berechnung von τ leidet an dem Mißstand, daß der Divisor sich als eine kleine Differenz großer Versuchswerthe darstellt, mithin kleine Fehler in der Bestimmung der letzteren einen verhältnißmäßig großen Einfluß auf das Ergebniß der Berechnung haben. Weiterhin liegt der angestellten Berechnung die Voraussetzung zu Grunde, daß innerhalb der in Betracht kommenden Temperaturgrenzen sich die Wärmecapacität weder für die Lösung noch für ihre Bestandtheile ändert.

Bezüglich des krystallisirten *Kaliumcarbonats* $K^2CO^3, 1^1/_2H^2O$, welches sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Abkühlung löst, lehrt die Berechnung, daß die Lösung innerhalb der dem Versuch zugänglichen Grenzen bald unter Bindung bald unter Entbindung von Wärme sich vollzieht. Berthelot beobachtete demgemäß folgende Wärmeentwicklungen

$$K^2CO^3, 1^1/_2H^2O + 360H^2O \begin{cases} \text{bei } 17{\cdot}6^0 \ldots - 244 \text{ cal.} \\ \text{gegen } 32^0 \ldots + 240 \text{ „} \end{cases}$$

Die Wärmeentwicklung 0 muß nahe 25° liegen.

Entsprechende Berechnungen lehren, daß die bei gewöhnlicher Temperatur statthabende Wärmebindung beim Lösen null werden und dann in eine Wärmeentbindung übergehen würde

für	KCl	in	$100H^2O$	gegen	130°,
„	$NaNO^3$	„	„ „	„	160°,
„	KNO^3	„	200 „	„	200°.

Für die *Verdünnung* einer Lösung von 1 Mol. Salz in n Mol. Wasser durch weitere n^1 Mol. Wasser wird $U = [18\,(n + n^1) + K]\,(\tau - t)$ und $V = [18\,(n + n^1) + K^1]\,(\tau - t)$, demnach $Q\tau = Qt + U - V = Qt + (K - K^1)\,(\tau - t)$. Da nun stets $K > K^1$, so nimmt mit steigender Anfangstemperatur die Wärmeentwicklung beim Verdünnen zu, eine Wärmebindung bei t^0 nimmt also bei steigender Temperatur allmählich ab, wird null und geht in eine zunehmende Wärmeentbindung über.

Für die Temperatur der *Verdünnung ohne Wärmeentwicklung* besteht die Gleichung $Q\tau = Qt + U - V = Qt + (K - K^1)\,(\tau - t) = 0$, woraus

$$\tau = -\frac{Q_t}{K - K^1} + t \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots (52).$$

Die *Abhängigkeit der Lösungswärme von Salzen und insbesondere von Sulfaten* von der Temperatur erhellt auch aus nachverzeichneten Versuchsergebnissen von P. A. Favre (*Compt. rend.* 1873, 77, 101; *Chem. Centr.* 1873, 652; *J. B.* 1873, 95), welche zugleich den damit in Zusammenhang stehenden *Einfluß der Temperatur auf die Zersetzungswärme der gelösten Sulfate durch Chlorbaryum* ersehen lassen:

	Temperatur.	Auflösung.	Niederschlag durch Chlorbaryum.	Temperatur.	Auflösung.	Niederschlag durch Chlorbaryum.	Temperatur.	Auflösung.	Niederschlag. durch Chlorbaryum.
$^1/_2SO^4K^2$	19·00°	−3361cal	2879cal				8·40°	−3458cal	3413cal
$^1/_2(SO^4Na^2, 10H^2O$	19·85	−9984	2560	24·65°	−9766cal	2324cal	8·70	−9715	3289
$^1/_2SO^4NH^4$	19·65	− 979							
$^1/_2SO^4(NH^4)^2$ in Wasser, welches KCl in Lösung enthielt	19·75		2942 2728	24·20	− 936	2559	8·40	− 996	3495
$^1/_2(SO^4Zn, 7H^2O)$	19·00	−1878	2857				7·70		
$^1/_2(SO^4Cu, 5H^2O$	19·00	−1274	2865				7·00	−1259	3501
$^1/_2SO^4H^2$	19·20		4775						3381
SO^4KH	19·10	−3364	4225						
SO^4NaH, H^2O	19·10	− 283	3760						
$SO^4K^1/_2Cu, ^7/_2H^2O$	19·30	−6854	2979				8·00	−7090	3435
$SO^4NH^4{}^1/_2Cu, ^7/_2H^2O$							8·10	−6148	3460

Die *Temperaturerniedrigung durch Auflösen von Salzen in Wasser* hat Fr. Rüdorff (*Deutsche Ges. Ber.* 1869, 68; *J. B.* 1869, 55) ermittelt. Das Maximum der Erniedrigung der herrschenden Temperatur wurde erreicht durch Zusammenbringen von Salz und Wasser in dem Verhältniß, in welchem sie eine bei der zu erzielenden niedrigen Temperatur gerade gesättigte Lösung bilden. Ein geringer Ueberschuß von Salz, welcher neben feiner Zertheilung und Umrühren des Gemisches die Bildung einer gesättigten Lösung beschleunigt und dadurch die Wärmezufuhr während des Auflösens verringert, wirkt weniger merklich auf das Endresultat als längere Dauer des Lösens. Die in folgender Tabelle zusammengestellten Versuchsergebnisse sind die Mittel aus mehreren, höchstens um 0·2° von einander abweichenden Versuchen, bei welchen das Maximum der Temperaturerniedrigung in längstens einer Minute erfolgte und 250 bis 500 g Wasser mit der entsprechenden Salzmenge angewandt wurden.

	Löslich in 100 Wasser.	Gemischt mit 100 Wasser.	Die Temperatur sinkt		
			von	bis	um
Alaun, kryst.	10	14	+ 10·8°	+ 9·4°	1·4°
Chlornatrium	35	36	12·6	10·1	2·5
Schwefels. Kali . . .	9·9	12	14·7	11·7	3·0
Phosphors. Natron, kryst. .	9·0	14	10·8	7·1	3·7
Schwefels. Ammon . . .	72·3	75	13·2	6·8	6·4
Schwefels. Natron, kryst. .	16·8	20	12·5	5·7	6·8
Schwefels. Magnesia, kryst.	80	85	11·1	3·1	8·0
Kohlens. Natron, kryst. .	30	40	10·7	1·6	9·1
Salpeters. Kali . . .	15·5	16	13·2	3·0	10·2
Chlorkalium	28·6	30	13·2	0·6	12·6
Kohlens. Ammon . . .	25	30	15·3	3·2	12·1
Essigs. Natron, kryst. . .	80	85	10·7	− 4·7	15·4
Chlorammonium . . .	28·2	30	13·3	− 5·1	18·4
Salpeters. Natron . . .	69	75	13·2	− 5·3	18·5
Unterschwefligs. Natron, kr.	98	110	10·7	− 8·0	18·7
Jodkalium	120	140	10·8	− 11·7	22·5
Chlorcalcium, kryst. . .	200	250	10·8	− 12·4	23·2
Salpeters. Ammon . . .	55	60	13·6	− 13·6	27·2
Schwefelcyanammonium .	105	133	13·2	− 18·0	31·2
Schwefelcyankalium . .	130	150	10·8	− 23·7	34·5

Bei Salzen von einer mit der Temperatur bedeutend steigenden Löslichkeit beobachtet man bei einer anderen als der oben angegebenen Anfangstemperatur auch eine andere Abkühlung. So sank die Temperatur beim Auflösen der entsprechenden Menge Salpeter in Wasser von 23·0° auf 10·2°, also um 12·8°, während bei 13·2° die Temperaturerniedrigung nur 10·2° betrug. Die durch Auflösung eines Salzes in Wasser zu erzielende Temperaturerniedrigung kann nie unter den Gefrierpunkt der betreffenden Salzlösung herabgehen. Es sank die Temperatur beim Mischen von Wasser mit der entsprechenden Menge Salpeter von 0° auf —2·7°, mit kryst. Soda von 0° auf —2·0°; mit salpeters. Ammon von 0° auf —16·7°; diese Endtemperaturen sind die Gefrierpunkte der gesättigten Lösungen der betreffenden Salze.

Bei den *Kältemischungen* finden nach BERTHELOT (*Compt. rend.* 1874, 78, 1173) folgende 3 Vorgänge entweder einzeln oder gleichzeitig statt: 1) Umwandlung eines flüssigen oder eines festen Körpers in Gas (Verdampfung von Aether oder schwefliger Säure, Dicarbonat mit einer Säure). 2) Verflüssigung eines festen Körpers durch Mischen mit einem flüssigen (Auflösung von Salzen) oder mit einem anderen festen Körper (krystallisirte Schwefelsäure und Schnee, Chlorcalcium und Schnee u. s. w.). 3) Chemische Reaction innerhalb einer Flüssigkeit, unter Entstehung von Substanzen, deren Auflösung mehr Wärme absorbirt als die der Componenten (gelöste alkalische Acetate und gelöste Weinsäure nach BERTHELOT's Versuchen), oder besser unter Bildung von Körpern, welche durch Wasser Zersetzung erleiden, wie z. B. die Salze der schwachen Säuren (kohlens. Ammoniak gebildet durch Mischen von kohlens. Alkali und schwefels. oder salpeters. Ammoniak), die sauren Salze u. s. w.

Welche von diesen 3 Reactionen man auch anwendet, die *Temperaturerniedrigung* $t-t_1$ kann berechnet werden aus der bei der Reaction absorbirten Wärmemenge Q_t, den Gewichtsmengen p, p^1 der Producte, unter welche sich diese Wärmemenge vertheilt, und deren spec. Wärmen c, c_1 nach der Gleichung

$$t-t^1 = \frac{Q_t}{\Sigma pc} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots (53).$$

Diese Temperaturerniedrigung ändert sich mit der Anfangstemperatur t, erreicht aber ihre Grenze mit dem Erstarrungspunkte der Gemenge, wonach es unmöglich wird, die Temperatur beliebig tief zu erniedrigen.

Die Wärmeentwicklung beim Mischen von *Schnee mit dem krystallisirten Dihydrat der Schwefelsäure* SH^2O^4, H^2O ist die Summe dreier Einzelwirkungen, nämlich der Schmelzung dieses Hydrats, welche mit Wärmebindung, der Schmelzung von Eis, welche ebenfalls mit Wärmebindung, und endlich der Verbindung der beiden Flüssigkeiten, welche mit Wärmeentbindung verknüpft ist:

Schmelzung von	SH^2O^4, H^2O giebt (nach S. 518)		— 3680	cal	
„	„ $17 H^2O$ giebt (nach DESAINS)	— 715.17	—24310	„	—18030 cal.
Verbindung	„ SH^2O^4, H^2O mit $17H^2O$		+ 9800	„	

Dieses ist die für 422 g des Gemenges absorbirte Wärmemenge.

Um hieraus die Temperaturerniedrigung zu berechnen, hat man diese Wärmeentwicklung durch die Wärmecapacität der entstandenen Mischung für eine Temperaturerhöhung von 1°, d. h. durch das Product des Gewichts der Mischung und der spec. Wärme zu theilen. Man hat so

$$t - t^1 = \frac{-18030}{422 \, . \, 0{\cdot}813} = -52{\cdot}6^0.$$

Wenn man von einer niedrigeren Anfangstemperatur ausgeht, indem man die Bestandtheile der Mischung vorher abkühlt, so findet man mit Hülfe der S. 287 gegebenen Formel und der spec. Wärmen der Mischung und der Mischungsbestandtheile, daß die absorbirte Wärme sich um ungefähr $^1/_{110}$ für jeden Grad der Anfangstemperatur unter 0° vermehrt. Geht man von —20° aus, so würde hiernach die Temperaturänderung —62° betragen.

Das flüssige *Schwefelsäuremonohydrat* SH^2O^4 absorbirt beim Mischen mit $18H^2O$ in festem Zustand nur 8050 cal und erzeugt beim Ausgang von 0° eine Temperatur von —23·7°.

Die durch solche Gemenge zu erzeugenden Kältegrade sind um so beträchtlicher, je stärker man die zu mischenden Substanzen vorher abkühlt. Die Grenze ist einzig und allein durch den Erstarrungspunkt der wässrigen Schwefelsäuregemenge gegeben, aber dieser liegt außerordentlich tief.

Man findet die Angabe, daß eine Kälte von —32·5° erzeugt werden kann durch 3 Th. Schnee und 1 Th. flüssiger Schwefelsäure, welche $^1/_5$ ihres Gewichts Wasser enthält. Würde man die Materialien vorher auf —7° abkühlen, so würde die Temperatur auf —51° sinken. Seit dem 18. Jahrhundert hat man gelernt, das Quecksilber gefrieren zu lassen durch ähnliche Mischungen von Schnee und verdünnter Schwefelsäure. In neueren Versuchen erhielten Pierre und Puchot nur —26° mit einer Mischung von 3 Th. krystallisirtem Dihydrat und 8 Th. gestoßenem Eis.

Alle bis jetzt durch den Versuch aufgefundenen Zahlen bleiben hinter den theoretischen zurück. Aber man muß bedenken, daß die Wärmebindung sich auch auf die Umhüllungen der gemengten Substanzen erstreckt und daß durch Strahlung erhebliche Verluste eintreten. Ueberdies bleibt, und dies ist die Hauptursache der beobachteten Differenzen, ein Theil des Eises ungeschmolzen.

Im vorigen Jahrhundert arbeitete man namentlich mit Gemengen von verdünnter *Salpetersäure* und *Schnee*, um das Quecksilber zum Erstarren zu bringen. Die betreffende Berechnung ergiebt für Salpetersäure $NO^3H, 1^1/_2H^2O$ beim Mischen mit ihrem zweifachen Gewicht Schnee, $10H^2O$, beim Ausgang von 0° eine Wärmeabsorption von 11000 cal und eine Temperaturerniedrigung von —56°.

Für den praktischen Gebrauch lassen sich (nach Buff, Kopp, Zamminer, *physikalische Chemie*, 2. Aufl. 1863, 206) folgende *Kältemischungen* verwerthen:

	Abkühlung von	auf
1 Th. Wasser mit 1 Th. salpeters. Ammoniak . .	+10°	—16°
8 Th. gepulvertes Glaubersalz mit 5 Th. Salzsäure	+12	—18
Gleiche Theile Schnee u. verdünnte Schwefelsäure	— 7	—51
„ „ „ „ Chlornatrium	0	—18
„ „ „ „ kryst. Chlorcalcium . .	0	—45
1 Th. Schnee mit 2 Th. kryst. Chlorcalcium . .	—18	—55

Auch über die *Wärmeverhältnisse beim Auflösen gemischter Salze* in Wasser und die dabei eintretenden Wechselzersetzungen liegen Versuche von A. Winkelmann (*Pogg.* 1873, 149, 492 bis 521; *J. B.* 1873, 85)

vor. Das allgemeine Hauptergebniß faßt sich in folgenden Sätzen zusammen: 1) Bei Salzen, welche in der Lösung keine gegenseitige Zersetzung erfahren, kommt die Beziehung von PERSON (*Ann. Chem. Phys.* [3] 33, 455), nach welcher die zur Lösung eines Salzgemisches verbrauchte Wärmemenge sich zusammensetzt aus den zur Lösung der einzelnen Salze erforderten Wärmemengen, der Wahrheit nahe und zwar um so näher, je geringer die Concentrationsgrade der Lösungen sind. Ebenso ist die specifische Wärme der Lösung eines solchen Salzgemisches nahezu gleich der mittleren Wärmecapacität gleich concentrirter Lösungen der einzelnen Salze, aus welchen man sich die schließliche Lösung entstanden denken kann.

Dissociation von Flüssigkeiten.

Die Moleküle einer Flüssigkeit haben verschiedenartige Bewegungen, unter welchen eine Bewegung der Bestandtheile der Moleküle von der fortschreitenden, eine immerwährende Ortsänderung bedingenden, Bewegung der Moleküle (vergl. S. 12) zu unterscheiden ist. Die lebendige Kraft beider Bewegungen muß aus ähnlichen Gründen, wie sie für die Gase (S. 27 und 272) entwickelt sind, zu einander in bestimmtem Verhältnisse stehen. Hingegen können die einzelnen Moleküle eine sehr ungleiche fortschreitende Bewegung besitzen und auch andererseits den gleichen Bestandtheilen verschiedener Moleküle sehr ungleiche Bewegungszustände innerhalb des Flüssigkeitsmoleküls zukommen. Liegt nun die durch die mittlere lebendige Kraft gegebene Mitteltemperatur so nahe an derjenigen Temperatur, bei welcher die ursprünglich bei hinreichend niedriger Temperatur ausschließlich vorhandenen Moleküle chemische Umsetzungen oder Zersetzungen erleiden, daß ein Theil der Moleküle diese Temperatur überschreitet, so wird der betreffende Bruchtheil chemisch verändert. Es stellt sich für jede Temperatur ein durch dieselbe bestimmter Gleichgewichtszustand zwischen den unveränderten und den zersetzten Molekülen her. Die Flüssigkeit ist bei verschiedenen Temperaturen in verschiedenen Verhältnissen aus unveränderten und aus, durch einfache Spaltung oder durch Umsetzung entstandenen, chemisch davon verschiedenen Molekülen zusammengesetzt. Diese verschiedene chemische Beschaffenheit einer vorhandenen Flüssigkeitsmenge bei verschiedenen Temperaturen beeinflußt selbstverständlich die Eigenschaften der Flüssigkeit, wie die Dichte, die Wärmecapacität, die magnetischen Eigenschaften, das Leitungsvermögen für Wärme und für Electricität u. s. w. und giebt sich häufig augenfällig zu erkennen durch einen Farbenwechsel bei sich ändernder Temperatur oder auch durch beginnende Abscheidung von festen oder von gasförmigen Körpern.

Die *Dissociation der flüssigen Untersalpetersäure* giebt sich durch zunehmende Dunklung mit steigender Temperatur kund. Nach S. 242 sind bei etwa 27° ungefähr 20 Proc. der gasförmigen Untersalpetersäure gespalten nach der Gleichung $N^2O^4 = NO^2 + NO^2$. Man darf also kaum daran zweifeln, daß auch in der flüssigen bei 22° siedenden Untersalpetersäure ein beträchtlicher Bruchtheil der dunkelfarbigen Moleküle NO^2 vorhanden ist, deren Menge mit sinkender Temperatur abnimmt und mit steigender, dem Zersetzungspunkt 58° sich nähernder Temperatur rasch zunimmt. Dementsprechend nimmt die bei gewöhnlicher Temperatur dunkelgelbe Färbung der flüssigen Untersalpetersäure beim allmählichen Erkalten an Intensität fortwährend ab bis die Flüssigkeit fast farblos wird und endlich zu farblosen Krystallen erstarrt, während andererseits beim Erwärmen der in Glasgefäßen eingeschmolzenen Flüssigkeit das Gelb in Braun und schließlich in Schwarz übergeht.

Die *Dissociation des flüssigen Schwefelsäuremonohydrats* H^2SO^4 bei verschiedenen Temperaturen ist von W. Dittmar (*Zeitschr. Chem.* 1870, 1; *J. B.* 1869, 34) durch Sieden bei verschiedenem Druck und von L. Pfaundler (*Zeitschr. Chem.* 1870, 66; *J. B.* 1870, 135) in Gemeinschaft mit Aug. Pölt vermittels Durchleiten von trockener Luft bei verschiedenen Temperaturen bis zur constanten Zusammensetzung des Rückstands untersucht worden. Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten, deren letzte Spalte nach der empirischen Formel $p = 100 - 0{\cdot}005\,t$ berechnete Werthe enthält, nach welcher Formel sich der Procentgehalt des Rückstands an Monohydrat bis auf die Beobachtungsfehler genau ausdrücken läßt. Zugleich sind die auf Procente an Schwefelsäurehydrat von Pfaundler umgerechneten Beobachtungswerthe von Dittmar und die gemäß den Angaben von Hämmerle (*Wien. Akad. Ber.* [2. Abth.] 59, 862; *J. B.* 1869, 61) über die Siedepunkte der Schwefelsäurehydrate aus den von Dittmar gegebenen Druckhöhen erschlossenen Siedetemperaturen beigefügt.

Dissociation des Schwefelsäuremonohydrats:

Temperatur		Gehalt des Rückstands an Monohydrat.	
berechnet aus dem Drucke.	beobachtet.	Dittmar.	Pfaundler und Pölt.
	16 bis 19°		100·08
	98		99·43
	190—200		98·77, 98·70, 99·10 } 98·86
210°		99·190, 98·929	
210		99·190, 99·049	
220		98·790, 99·190	
	240		98·83
	280		98·78, 98·58
290		98·989	
292		98·790	
	300		98·48, 98·52
316		98·790	

Temperatur		Gehalt des Rückstandes an Monohydrat.	
berechnet aus dem Drucke.	beobachtet.	DITTMAR.	PFAUNDLER und PÖLT.
317		98·790 } 98·591 }	
	315 bis 317 siedend.		98·46 } 98·44 }
360		98·235	
367		98·433	
382		98·354	

Nach früheren Versuchen von MARIGNAC (*Ann. Pharm.* 88, 228; *J. B.* 1853, 325) besitzt der beim Einkochen von Schwefelsäure bis zu constanter Zusammensetzung bleibende Rückstand vom Siedepunkt 338° die ungefähre Zusammensetzung $H^2SO^4 + {}^1/_{12}H^2O$.

Die mit steigender Temperatur abnehmende Löslichkeit des *Kalkhydrats*, welche einer *Spaltung* in Kalk und Wasser zugeschrieben wird, hat CH. R. C. TICHBORNE (*Chem. News* 24, 123; *J. B.* 1871, 114) bestimmt. Durch längeres Einwirken von Wasser auf überschüssiges Kalkhydrat bei den verschiedenen nachverzeichneten Temperaturen hatte 1 Th. Wasser folgende Mengen aufgenommen: bei 155° $\frac{1}{741}$, bei 100° $\frac{1}{1340}$, bei 109° $\frac{1}{1785}$.

In Betreff der *Dissociation gelöster Salze unter dem Einfluß eines Gasstroms hat* D. GERNEZ (*Compt.* 64, 606; *J. B.* 1867, 86) gefunden, daß ein Strom irgend eines indifferenten Gases, wie Stickstoff, Wasserstoff oder Luft aus einer Lösung von *zweifachkohlensaurem Kalk* oder *Baryt* Kohlensäure austreibt und die neutralen Salze fällt. Eine Lösung von *zweifachkohlensaurem Kalk*, welcher sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu zersetzen scheint, giebt beim Durchleiten eines Luftstroms wachsende Mengen von Kohlensäure ab. Ebenso entwickeln die *Sulfhydrate* der Alkalien Schwefelwasserstoff unter dem Einfluß eines Stroms eines indifferenten Gases; die *zweifachschweflig- und essigsauren Salze* verlieren schweflige Säure und Essigsäure und gehen in neutrale Salze über. Die *salpetersauren Salze* entwickeln in einem Gasstrom Salpetersäure weit unter ihrer sonstigen Zersetzungstemperatur. So giebt die salpetersaure Magnesia schon bei 150° Salpetersäure ab und geht nach und nach in basisches Salz über. Da keine chemische Einwirkung des Gasstroms stattfindet, so sind diese Zersetzungen einer mit der Temperatur veränderlichen Dissociationstension der betreffenden Körper zuzuschreiben.

Die *Dissociation der Lösungen des sauren kohlens. Kaliums, Natriums und Ammoniums* hat H. C. DIBBITS (*J. pr. Chem.* 1874, [2] **10**, 417) untersucht durch Bestimmung der *Kohlensäurespannung* in gesättigten Lösungen der genannten, mit besonderer Sorgfalt rein dargestellten, sauren Carbonate. Nachfolgender Zusammenstellung der Ergebnisse ist die Spannung des reinen Wassers beigefügt:

Sättigungstemperatur.	Saures kohlens. Kalium Löslichkeit in 100 Th. Wasser.	Spannung.	Saures kohlens. Natrium Löslichkeit in 100 Th. Wasser.	Spannung.	Saur. kohlens. Ammonium Löslichkeit in 100 Th. Wasser.	Spannung.	Wasser. Spannung.
15°	30·4	I. 440mm II. 482	8·85	120 mm	18	120 mm	0
30°			11·1	282	27	212	70
40°			12·7	484		356	128
50°			14·45	750		563	187

Aus einer wässrigen Lösung von *Salmiak* entweicht nach R. Fittig (*Ann. Pharm.* 1863, 128, 189; *J. B.* 1863, 174) beim Sieden etwas Ammoniak. Einige weitere *Ammonsalze* und einige *Acetate* hat H. C. Dibbits (*Deutsche Ges. Ber.* 1872, 820; *J. B.* 1872, 28) untersucht. Die Ammonsalze verlieren Ammoniak sowohl beim Kochen ihrer Lösungen als bei gewöhnlicher Temperatur, ja selbst bei 0° wurde einer gesättigten Lösung von Ammoniumacetat durch einen Wasserstoffstrom Ammoniak entzogen. Die Menge des freien Ammoniaks im Destillate war der Concentration der Lösung proportional. Aus seinen Versuchen hat Dibbits berechnet, daß in Lösung dissociirt sind von

Natriumacetat	0·14	Proc. bei	100° bis	102°
Baryum „	0·064	„ „	100° „	101·5°
Blei „	5·0	„ „	100°	
Silber „	0·72	„ „	100°	
Ammonium-Chlorid	0·062	„ „	100°	
„ -Nitrat	0·072	„ „	100°	
„ -Sulfat	1·1	„ „	100°	
„ -Oxalat	6·7	„ „	100°	
„ -Acetat	7·0	„ „	100°.	

Für Ammoniumchlorid und -Acetat, bei denen Säure mit überdestillirt, sind diese Zahlen nur als Maxima zu betrachten.

Die relativen *Temperaturen der merklichen Dissociation* von *Ammoniaksalzen* in wässriger Lösung hat A. R. Leeds (*Sill. Am. J.* 1874 [3] 7, 197) zu bestimmen versucht durch Anwendung von Alizarinpapier, welches eine alkalische Reaction durch den scharfen Uebergang von Gelb zu Roth anzeigt und trocken in den Dampf der betreffenden Lösung eingebracht wurde. In nachfolgender Tabelle sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt:

Salz.	Procentgehalt der Lösung.	Reaction der Lösung.	Temperatur.	Reaction des Dampfs.
Ammoniumchlorid	10·60	schwach sauer	37°	stark alkalisch
„	5·30	„	38·5	alkalisch
„	2·65		39·3	schwach alkalisch
„	1·325		39·2	„
Ammoniumsulfat	45·62	sauer	50·5	alkalisch
„	22·81	„	5·1	„
„	11·40		50·5	schwach alkalisch
Ammoniumoxalat	gesättigt bei 7·5°	stark alkalisch	—1	stark alkalisch
Ammoniumacetat	gesättigt bei 17°	sauer	55	alkalisch

Eine schwach saure, also absolut farblose *Cyaninlösung* färbt sich wie bereits Schönbein (vgl. *Deutsche Ges. Ber.* 1873, 1520) gezeigt hat, unter Zerfall in Säure und Cyanin durch Erhitzen prachtvoll blau. Beim Erkalten nimmt die Intensität der Färbung ab und die Flüssigkeit wird schließlich wieder völlig farblos.

Auf das Vorkommen einer allmählich mit der Temperatur zuneh-

menden Zersetzung gelöster krystallwasserhaltiger Salze weisen auch die S. 480 besprochenen *Löslichkeitsverhältnisse* hin. Ebenso deutet das Bestehen und die Krystallisation *übersättigter Lösungen* (vergl. S. 482) auf Spaltungen der gelösten Körper, beziehungsweise auf Wiedervereinigung von Spaltungsproducten.

Die Dissociation gelöster Verbindungen hat CH. R. C. TICHBORNE (*Chem. News* 24, 123, 199, 209, 220; *J. B.* 1871, 114) untersucht an Lösungen von *Eisenchlorid*, *schwefels. Eisenoxyd*, *schwefels. Chromoxyd*, *Chromalaun*, *Ammoniak-Eisenalaun*, *Kali-Eisenalaun*, *Ammoniak- und Kalialaun* und *Aluminiumchlorid*, theilweise in verschlossenen Röhren bei 177°. Alle die genannten Verbindungen werden beim Erwärmen ihrer Lösungen mehr oder weniger dissociirt, am leichtesten werden die Eisenoxydverbindungen angegriffen. Ihre Lösungen werden allmählich dunkler und aus verdünnteren fällt noch unterhalb des Siedepunkts ein basischer Niederschlag, während bei höherer Temperatur unter Druck, oder auch schon in ganz verdünnten Lösungen unter gewöhnlichen Umständen, wasserfreies Eisenoxyd gebildet werden kann. Die Chromverbindungen zersetzen sich in ähnlicher Weise, nur liegt der Dissociationspunkt höher. Viel höher liegt letzterer noch bei den Aluminiumverbindungen, in deren Lösungen sich beim Sieden unter 11 bis 12 atm. Druck, oder wenn sie 50000 bis 60000 Thl. Wasser enthalten, schon bei 100° Niederschläge erzeugen.

Die Dissociation wässriger Lösungen von *Eisenchlorid*, welche durch Erwärmen alle zersetzt werden, die stärkeren bei höherer, die schwächeren bei niedrigerer Temperatur, hat F. W. KRECKE (*J. pr. Chem.* [2] 3, 286 bis 306; *J. B.* 1871, 111) untersucht. Folgende Tabelle enthält eine Uebersicht der Veränderungen, welche Lösungen von Eisenchlorid beim Erhitzen erleiden, mit Angabe der Temperatur, wobei diese stattfinden:

Concentration in Proc.	Bildung von Fe^2O^3 von GRAHAM.		Abscheidung von Fe^2O^3 von PÉAN.	Bildung von Oxychlorid.	Bildung von compactem Fe^2O^3.
32	100-130°	Geht bei Abkühlung wieder in Fe^2Cl^6 über.		Ueber 100°	140°
16	130-120°			"	120°
8	100-110°			"	110°
4	90-100°			90°	?
2	87°			87°	?
1	83°	Bleibt bei Abkühlung dissociirt.	100-130°		
1/2	75°		100-130°		
1/4	64°		"		
1/8	54°		"		
1/16	36°		"		

Durch diese und weitere quantitative Versuche läßt sich der Einfluß der Concentration der Lösung, der Temperatur und der Erwärmungszeit in folgenden allgemeinen Sätzen zusammenfassen: 1) Vermehrte Concentration erhöht die Zersetzungstemperatur. 2) Die Zersetzung von Eisenchloridlösungen nimmt mit der Temperaturerhöhung zu ohne damit proportional zu sein. 3) Bei constanter Temperatur steigt die Zersetzung anfangs schnell, später langsamer, um nach ungefähr 12 Stunden constant zu bleiben.

Das *Bindungsverhältniß von Eisenoxyd und Säuren in Lösungen* hat G. WIEDEMANN (*J. pr. Chem.* [2] 9, 145 bis 171) abgeleitet aus Beob-

achtungen des Magnetismus der Lösungen. Früher hatte derselbe (*Pogg.* **126**, 1; **135**, 177; *J. B.* 1865, 97; 1868, 102) gezeigt, daß der Magnetismus einer Lösung eines magnetischen Salzes in Wasser sich aus der Summe der Magnetismen des Wassers und des gelösten Salzes zusammensetzt und somit der letztere der in der Volumeinheit der Lösung enthaltenen Salzmenge proportional ist. Dividirt man aber den Magnetismus eines bestimmten Volums einer Salzlösung nach Abzug des (negativen) Magnetismus des Lösungsmittels durch das Gewicht des gelösten Salzes, so erhält man den Magnetismus der Gewichtseinheit desselben und bei Multiplication dieses Werthes mit dem Molekulargewicht des Salzes den Molekularmagnetismus desselben. Es hatte sich ferner ergeben, daß bei den Salzen des Manganoxyduls, Eisenoxyduls, Kobaltoxyduls, Nickeloxyduls, Kupferoxyds, Ceroxyduls, Didymoxyduls, seien sie fest oder gelöst, der Molekularmagnetismus unabhängig ist von der in ihnen enthaltenen Säure und nahezu denselben Werth besitzt wie der Molekularmagnetismus des Hydrats des entsprechenden Oxyds. Bei den Salzen des *Eisenoxyds* (und auch des Chromoxyds) gilt dasselbe Gesetz indeß nur für die festen Salze; für die gelösten aber in den meisten Fällen nur dann, wenn die Lösungen einen bedeutenden Ueberschuß von freier Säure enthalten. In den Lösungen der meisten neutralen Salze des Eisenoxyds erweist sich dagegen der Molekularmagnetismus des letzteren merklich kleiner. Ebenso ist der Molekularmagnetismus des frisch gefällten Eisenoxydhydrats unmittelbar nach der Fällung viel kleiner als derjenige der Salze und steigt erst allmählich auf einen höheren Werth. Der Molekularmagnetismus des durch Diffusion von Lösungen der sogenannten basischen Eisenoxydsalze gelöst erhaltenen colloïden Eisenoxyds ist nur etwa 0·22 von dem des Eisenoxyds in seinen stark angesäuerten Salzlösungen. Weitere Beobachtungen an Lösungen von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat in Lösungen von krystallisirtem Eisenchlorid ergaben den Magnetismus des colloïden Eisenoxyds gleich 0·2198 von dem Magnetismus der gleichen Menge Eisenoxyd im Eisenchlorid. Zugleich beweisen die gemachten Erfahrungen, daß sich der Magnetismus der eisenoxydhaltigen Eisenchloridlösungen direct durch Summation aus dem Magnetismus des Eisens im Chlorid und im colloïden Oxyd zusammensetzt, nicht aber in der Lösung basische Salze entstehen, in denen etwa das Eisen einen besonderen Magnetismus besitzt. Wenn mithin in einer neutralen oder schwach sauren Lösung eines Eisenoxydsalzes ein Theil des Salzes in freie Säure und colloïd gelöstes Eisenoxyd zerlegt ist, so läßt sich aus der Beobachtung des Magnetismus der Lösungen das Verhältniß des mit der Säure zu Salz verbundenen und des colloïd gelösten freien Eisenoxyds $1-x : x$ berechnen. Die betreffenden Versuche wurden nach der früheren Methode ausgeführt, nur war die verwendete Torsionswaage durch einen längeren Aufhängedraht und stärkeren Elektromagneten empfindlicher gemacht. Die Beobachtungen an verschieden verdünnten Lösungen von *Eisenchlorid* lieferten folgende Ergebnisse:

Eisenchloridlösungen.

Eisen in 10 cbcm.	x	1—x
1·606		100
1·207		100
0·806	1·6	98·4
0·404	2·4	97·6
0·202	6·6	93·4
0·138	8·9	91·1
0·071	11·7	88·4

Bei verschieden verdünnten Lösungen von *neutralem schwefels. Eisenoxyd* änderte sich kaum der Magnetismus der Gewichtseinheit Eisen mit der Verdünnung bis etwa auf das 8-fache von einem Gehalt von 0·57 bis 0·07 g Eisen in 10 cbcm der Lösung. Es bleibt also die dissociirte Menge Eisenoxyd nahezu constant und beträgt etwa 25 Proc., die mit Schwefelsäure verbundene etwa 75 Proc. der Gesammtmenge des Eisenoxyds. In den Lösungen des *Ammoniakeisenalauns* schreitet die Dissociation ebenfalls nur wenig mit der Verdünnung fort und hat nahezu denselben Betrag wie in den Lösungen des schwefels. Eisenoxyds, wonach wahrscheinlich der Eisenalaun in seiner Lösung völlig in schwefels. Alkali und in schwefels. Eisenoxyd zerlegt ist, welches letztere Salz sich dann für sich theilweise dissociirt (vgl. die entsprechenden thermischen Ergebnisse von Favre und Valson unten bei thermisch-chemischen Erscheinungen). In einer Lösung von *neutralem essigs. Eisenoxyd*, die in 10 cbcm 0·182 g Eisen enthält, sind nahe an 70 Proc. des Eisenoxyds in colloïdem Zustand. — Werden zu einer wässrigen Lösung von colloïdem Eisenoxyd in wenig Schwefelsäure immer größere Mengen von Schwefelsäurehydrat hinzugesetzt, so wächst allmählich die Menge des schwefels. Eisenoxyds, bis bei gleichen Aequivalenten 75 Proc. des Oxyds und der Säure mit einander verbunden sind. Ein weiteres $^1/_2$ Aeq. Schwefelsäure bindet etwa 15 Proc., ein ferneres $^1/_2$ Aeq. noch 4 Proc. Eisenoxyd. Bei Anwendung von etwa 4 Aeq. Schwefelsäure auf 1 Aeq. Eisenoxyd ist nahezu alles Eisenoxyd mit der Schwefelsäure verbunden. Mit Veränderung des Wassergehalts der Lösungen ändern sich die Verbindungsverhältnisse nicht sehr bedeutend. Dividirt man die bei Anwendung von 1 Aeq. Eisenoxyd gebildeten Mengen des schwefels. Eisenoxyds durch die angewendeten Aequivalentmengen der Säure, so ergiebt sich die mit der gleichen Menge (1 Aeq.) der Säure verbundene Menge Eisenoxyd am größten, wenn die Säuremenge in der Lösung etwas mehr als 1 Aeq. auf 1 Aeq. Eisenoxyd beträgt.

Die Einwirkung der Wärme auf hydratwasserhaltige Salze ist auch von Ch. R. C. Tichborne (*Chem. News* 1872, 25, 133; *J. B.* 1872, 27) untersucht worden. Wenn neutrale wässrige Lösungen, z. B. eine hellrosenrothe des Kobaltchlorürs, nicht ihre Farbe beim Sieden unter gewöhnlichem Luftdruck ändern, so konnte in jedem Fall, in welchem eine Farbeverschiedenheit erwiesen ist zwischen dem trockenen und dem hydratwasserhaltigen Salz, die Entwässerung des Salzes durch Verstärkung des Drucks erreicht werden. Die Verdünnung mit Wasser übt einen entgegengesetzten Einfluß auf die Salze, welche unter Bildung eines ba-

sischen Salzes oder von Basis sich dissociiren, wie Chrom- und Eisensalze (vergl. S. 548) und auf diejenigen, welche nur eine Entwässerung erleiden. Bei den ersteren wird die Zersetzungstemperatur durch Verdünnung erniedrigt, bei den letzteren erhöht, wie folgende Zusammensetzung lehrt:

Verschiedener Einfluß der Verdünnung auf die Dissociation gelöster Verbindungen.

Eisenchlorid, spaltet Basis ab.			*Kobaltchlorür,* scheidet Hydratwasser ab.		
Procentgehalt der Lösung an wasserhaltigem Salz.	Dissociations-temperatur.	Farbe.	Procentgehalt der Lösung an wasserhaltigem Salz.	Dissociations-temperatur.	Farbe.
50	über 100°	—	50	60° 100	geändert blau
10	94	—	25	85 135	geändert blau
5	82	—	10	180 207	geändert blau

Die löslichen *Einfach-Schwefelmetalle* erfahren bei ihrer Auflösung in Wasser eine theilweise mit der Wassermenge zunehmende Umsetzung in Metallsulfhydrat und Metalloxydhydrat : $M^2S + H^2O = MSH + MOH$, wie H. KOLBE (*J. pr. Chem.* 1871, [2] 4, 412; *J. B.* 1872, 209) aus von ihm veranlaßten Versuchen von MÜLLER schließt, denen zufolge aus Einfach-Schwefelnatrium und ätherschwefelsaurem Kali um so mehr Einfach-Schwefeläthyl und um so weniger Mercaptan mit Wasser überdestillirt, je geringer die vorhandene Wassermenge ist. Auch ist die Thatsache längst bekannt, daß festes Einfach-Schwefelbaryum nach dem Austrocknen mit Wasser beim Erkalten der heißen Lösung Krystalle von Baryumsulfhydrat und Baryumoxydhydrat giebt.

Die Abhängigkeit des Zersetzungsgrades einer auf 100° erhitzten *Monochloressigsäurelösung* von der Dauer des Erhitzens hat J. TH. BUCHANAN (*Deutsche Ges. Ber.* 1871, 340; *J. B.* 1871, 115) ermittelt. Die angewandte Lösung hatte die Zusammensetzung $C^2H^3ClO^2 + 164\,H^2O$. Als Maß der Zersetzung diente die Acidität der Flüssigkeit, welche mittels Natron- oder Barytlösung bestimmt wurde.

Dauer des Erhitzens auf 180° in Stunden:	0	2	4	6
Zersetzte Procente $C^2H^3ClO^2$:	0·0	6·0	11·0	14·5

11	14	16	18	21	24	27	30	33
23·0	28·0	31·5	35·0	38·0	42·5	45·0	51·5	53·5

37	43	48	72	96	120	144	192	332	430
56·0	62·5	66·0	76·5	82·0	87·5	90·5	93·0	97·0	97·5

Zur *Ermittelung des Dissociationsgrades einer flüssigen Verbindung* schlägt L. PFAUNDLER (*Zeitschr. Chem.* 1870, 67; *J. B.* 1870, 136) folgendes Verfahren vor. Es sei A B eine dissociationsfähige flüssige Verbindung. Man sucht nun zunächst die Wärmemenge w zu bestimmen, welche bei der Verbindung von A und B frei wird, indem man sie bei einer Temperatur mischt, die sicher unter der unteren Grenze der Dissociation liegt. Mischt man bei einer höheren Temperatur, so wird, wenn die Endtemperatur der Mischung innerhalb der Dissociationsgrenzen zu liegen kommt, eine kleinere Wärmemenge w^2 frei werden. Aus den genannten Größen und den scheinbaren Wärmecapacitäten der Bestandtheile sowohl als der Mischung bei ver-

schiedenen Temperaturen wird der Dissociationsgrad in näher entwickelter Weise abgeleitet. Dagegen bemerkt C. Marignac (*N. Arch. phys. nat.* 39, 248; *J. B.* 1870, 37), daß die Richtigkeit der bei dieser Berechnung zu Grunde liegenden Voraussetzung, die Wärmeentwicklung bei vollständiger Verbindung der beiden Körper sei für alle Temperaturen dieselbe, durch nichts erwiesen sei.

Weiteres über den Zustand von Salzen in Lösungen, über die Vertheilung einer Base zwischen mehreren Säuren in Lösungen und über die Doppelzersetzung gelöster Verbindungen findet sich in dem unten folgenden Abschnitt „thermochemische Erscheinungen".

Sieden, Verdampfen.

Den Vorgang und die Bedingungen des *Siedens* hat F. Pless (*Wien. Akad. Ber.* [2. Abth.] 54, 75; *J. B.* 1866, 30) folgendermaßen dargelegt: Die Hindernisse, welche die Wärme bei der Verwandlung einer Flüssigkeit in Dampf zu überwinden hat, lassen sich durch die Siedegleichung $W = c + a + d + o + h + z$ ausdrücken, in welcher W die Wärme und die zur Rechten stehenden Glieder die Hindernisse und zwar c die Cohäsion der Flüssigkeit, a den Einfluß gelöster Substanzen, welche die Cohäsion vermehren oder verringern, d den Luft- und Dampfdruck, o die Oberflächenwirkung, h den Höhendruck der Flüssigkeit auf sich selbst und z die Vermehrung der Cohäsion durch d, o und h bezeichnen. Sobald die einer verdampfbaren Flüssigkeit zugeführte Wärme local den Werth von W überschreitet, tritt das Sieden mit Nothwendigkeit ein, indem die Moleküle der Flüssigkeit in die kleineren Dampfmoleküle gespalten werden. Die *Siedehitze*, d. h. die Temperatur einer siedenden Flüssigkeit, ist von allen Gliedern der Siedegleichung unabhängig und hat einen oberen und unteren Grenzwerth. Der obere ist mit dem Werthe von W, für die ganze Masse der Flüssigkeit, erreicht; der untere liegt einige Zehntelgrade über dem *Siedepunkt*, d. h. derjenigen Temperatur der Dämpfe, bei welcher diese dem Luft- und Dampfdruck d das Gleichgewicht halten. Die Siedehitze nähert sich dem unteren Grenzwerth, wenn die Hindernisse o und h durch Gasblasen oder Wellenbewegung geschwächt, wenn z durch elastische Stöße, z. B. Anklingen mit einem Glasstabe, aufgehoben und überhaupt wenn die Flüssigkeit in Circulation erhalten wird. Sie nähert sich dagegen dem oberen, wenn die Flüssigkeit in vollkommener Ruhe bleibt, wenn in derselben mehrfache Schichtenbildung und Oberflächenwirkung vorhanden ist und die Intensität der Wärmequelle den oberen Grenzwerth nicht übersteigt. Ist nach einem solchen Siedeverzug eine genügende Wärmemenge angesammelt, um den oberen Grenzwerth zu erreichen, so tritt plötzlich massenhafte Dampfbildung und daher Detonation oder Explosion ein. Die Mittel, das Sieden, besonders auch in Dampfkesseln, zu erleichtern und

die Siedeverzüge und Explosionen zu verhüten, sind: niedrige und breite Siedegefäße oder seitliches, centrales, Anbringen der Wärmequelle, Unterbrechung der Oberfläche durch Stäbe oder Röhrenvorrichtungen, regelmäßige Erschütterungen, Vermeidung der Abscheidung fester Stoffe und der dadurch veranlaßten Schichtenbildung, und Einleitung von Luft oder Wasserstoff.

Der *Siedepunkt* giebt nach DOSSIOS (vergl. S. 11) diejenige Temperatur an, bei welcher in Folge der lebendigen Kraft der Moleküle die Gesammtanziehung der umliegenden Moleküle und der äußere Druck überwunden wird.

Die Beziehungen zwischen dem *Siedepunkt der gesättigten Kohlenwasserstoffe* C^nH^{2n+2} und ihrer Structur stellt C. SCHORLEMMER (*Ann. Pharm.* 1868, 147, 219; 1872, 161, 281; *J. B.* 1868, 319; 1871, 369) folgendermaßen dar. Es giebt 4 Abtheilungen solcher Kohlenwasserstoffe.

1) Solche, welche ihre Kohlenstoffatome in einer einfachen Kette enthalten: $CH^3CH^2 \ldots CH^2CH^3$. Es sind dieß die *normalen Paraffine*, von denen nachfolgende bekannt sind und die beigeschriebenen Siedepunktsverhältnisse zeigen:

		Siedepunkte.		
		Gef. im Mittel.	Berechn.	Differenz.
CH^4	Methan			
C^2H^6	Aethan			
C^3H^8	Propan			
C^4H^{10}	Butan	1°	1°	
				37°
C^5H^{12}	Pentan	38°	38°	
				33° = 37 − 4
C^6H^{14}	Hexan	70°	71°	
				29° = 33 − 4
C^7H^{16}	Heptan	99°	100°	
				25° = 29 − 4
C^8H^{18}	Octan	124°	125°	
				4 × 19°
$C^{12}H^{26}$	Dodekan	202°	201°	
				4 × 19°
$C^{16}H^{34}$	Hekdekan	278°	278°	

Bei der Berechnung der Siedepunkte wurde angenommen, daß die Siedepunktsdifferenz bei den Anfangsgliedern stets um 4° kleiner wird, bis sie in die Differenz 19° übergeht.

2) Solche, welche 1 At. Kohlenstoff mit 3 anderen Kohlenstoffatomen direct verbunden enthalten:

$$\begin{matrix} H^3C \\ H^3C \end{matrix}\Big\rangle CH\,CH^2 \;\ldots\; CH^2\,CH^3.$$

Diese Kohlenwasserstoffe zeigen für eine Zusammensetzungsdifferenz von je CH^2 eine Siedepunktsdifferenz von 31°:

		Siedepunkte.	Differenz.
C^5H^{12}	Amylwasserstoff . . .	30°	
			32°
C^6H^{14}	Aethylbutyl	62°	
			29°
C^7H^{16}	Aethylamyl	91°	
			33°
C^8H^{18}	Octylwasserstoff von Caprylalkohol . .	124°	

3) Solche, welche zweimal je 1 At. Kohlenstoff mit 3 anderen Kohlenstoffatomen direct verbunden enthalten:

$$\begin{matrix} H^3C \\ H^3C \end{matrix} \!\!>\! CH\,CH^2 \quad . \; . \; . \quad H^2\,CHC \!<\!\! \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

Diese Kohlenwasserstoffe zeigen für je CH^2 eine Siedepunktsdifferenz von 25°:

		Siedepunkte.	Differenz.
C^6H^{14}	Diisopropyl	58°	
			51° = 2 . 25·5°
C_8H^{18}	Dibutyl	109°	
			23°
C^9H^{20}	Butylamyl	132°	
			26°
$C^{10}H^{22}$	Diamyl	158°	

Solche, welche 1 At. Kohlenstoff mit 4 anderen Kohlenstoffatomen direct verbunden enthalten:

$$\begin{matrix} & CH^3 & \\ & \vdots & \\ & CH^2 & \\ & | & \\ H^3C - & C & - CH^3 \\ & CH^2 & \\ & \vdots & \\ & CH^3. & \end{matrix}$$

Bekannt ist nur das

		Siedepunkt.
C^7H^{16}	Carbdimethyldiäthyl . .	86°

Die *Siedepunkte* auch einiger von den normalen Paraffinen sich ableitender homologer Reihen hat C. SCHORLEMMER (*Chem. News* 1872, 25, 101; *J. B.* 1872, 34) zusammengestellt und zum Theil wie bei den Anfangsgliedern der Paraffine (vergl. S. 553) eine regelmäßige Abnahme der Siedepunktsdifferenzen homologer Glieder bei zunehmendem Molekulargewicht erkannt. In den nachstehenden Reihen der *Jodide*, *Bromide*, *Chloride* und *Acetate* der *normalen Alkoholradikale* nimmt der Unterschied zwischen den Siedepunkten stetig um 2° ab:

Normale Jodide:		Siedepunkte beobachtet.	Siedepunkte berechnet.	Siedepunkts-Unterschiede.
Methyl-	CH^3J	40·0°	40°	
				32°
Aethyl	C^2H^5J	72·0	72	
				30
Propyl	C^3H^7J	102·0	102	
				28
Butyl	C^4H^9J	129·6	130	
				26
Pentyl	$C^5H^{11}J$	155·4	156	
				24
Hexyl	$C^6H^{13}J$	179·5	180	
				22
Heptyl	$C^7H^{15}J$		202	
				20
Octyl	$C^8H^{17}J$	221·0	222	
Normale Bromide:				
Aethyl-	C^2H^5Br	39·0°	39°	
				32
Propyl	C^3H^7Br	71·0	71	
				30
Butyl	C^4H^9Br	100·4	101	
				28
Pentyl	$C^5H^{11}Br$	128·7	129	
				26
Hexyl	$C^6H^{13}Br$		155	
				24
Heptyl	$C^7H^{15}Br$		179	
				22
Octyl	$C^8H^{17}J$	199·0	201	

Normale Chloride:		Siedepunkte beobachtet	Siedepunkte berechnet.	Siedepunkts-Unterschiede.
Aethyl-	C^2H^5Cl	12·5°	13°	
Propyl	C^3H^6Cl	46·4	46	33°
Butyl	C^4H^9Cl	77·6	77	31
Pentyl	$C^5H^{11}Cl$	105·6	106	29
Hexyl	$C^6H^{13}Cl$		133	27
Heptyl	$C^7H^{15}Cl$		158	25
Octyl	$C^8H^{17}Cl$	180·0	181	23
Normale Acetate:				
Aethyl-	$C^4H^8O^2$	74·0°	74°	
Propyl	$C^5H^{10}O^2$	102·0	101	27
Butyl	$C^6H^{12}O^2$	125·1	126	25
Pentyl	$C^7H^{24}O^2$	148·4	149	23
Hexyl	$C^8H^{16}O^2$	168·7	170	21
Heptyl	$C^9H^{18}O^2$		189	19
Octyl	$C^{10}H^{20}O^2$	207·0	208	19

In der Reihe der *normalen Alkohole* bleibt die Siedepunktsdifferenz die gleiche, nämlich ungefähr 19°. In der Reihe der *normalen fetten Säuren* ist die Differenz zwischen den Siedepunkten der niedrigeren Glieder ebenfalls constant, nämlich 22°; aber aufwärts wird sie geringer:

Normale Alkohole:		Siedepunkte. beobachtet.	Siedepunkte. berechnet.	Siedepunkts-Unterschiede.
Aethyl-	C^2H^6O	78·4°	78·4°	
Propyl	C^3H^8O	97·0	97·0	18·6°
Butyl	$C^4H^{10}O$	116·0	116·0	19
Pentyl	$C^5H^{12}O$	137·0	135·0	19
Hexyl	$B^6H^{14}O$	156·6	154·0	19
Heptyl	$C^7H^{16}O$		173·0	19
Octyl	$C^8H^{18}O$	192·0	192·0	19
Normale fette Säuren:				
Essigsäure	$C^2H^4O^2$	118·0°	118°	
Propionsäure	$C^3H^6O^2$	140·6	140	22°
Buttersäure	$C^4H^8O^2$	163·2	162	22
Pentylsäure	$C^5H^{10}O^2$	184·5	184	22
Hexylsäure	$C^6H^{12}O^2$	204·5	106	22
Heptylsäure	$C^7H^{14}O^2$	220·5		
Octylsäure	$C^8H^{16}O^2$	233·0		
Nonylsäure	$C^9H^{18}O^2$	254·0		

Die *Siedepunktsdifferenzen homologer Reihen* hat E. Linnemann (*Ann. Pharm.* 1872, 162, 39; *J. B.* 1872, 35) mittels der von Ihm beobachteten Siedepunkte festgestellt und ist dadurch zu folgenden Sätzen gelangt: 1) Einer gleichen Zusammensetzungsdifferenz entspricht *keine* gleiche Siedepunktsdifferenz. 2) Die Siedepunktsdifferenz nimmt in der Mehrzahl der jetzt beobachteten Reihen, wenigstens bei den Anfangsgliedern, mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt ab (vergl. S. 553). 3) In manchen Reihen ist die Siedepunktsdifferenz fast gleich, in anderen dagegen nimmt sie mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt sogar zu. 4) Die isomeren intermediären Aether der Fettalkohole und Fettsäuren haben *keinen* gleichen Siedepunkt. — Diese Sätze folgen in überzeugender Weise aus der nachfolgenden Zusammenstellung der Siedepunktsbestimmungen:

	Chlorüre. Siedepunkt.	Differenz.	Abnahme.	Bromüre. Siedepunkt.	Differenz.	Abnahme.	Jodüre. Siedepunkt.	Differenz.	Abnahme.
Butyl-	77·96	31·48		99·88	29·06		129·81	27·63	
Propyl-	46·48	34·30	2·82	70·82	32·04	2·98	102·18	29·84	2·21
Aethyl-	12·18			38·78			72·34		

Fettalkohole.	Siedepunkt.	Differenz.	Zunahme.
Butyl-	116·88	19·47	
Propyl-	97·41	18·88	0·59
Aethyl-	78·53		

Fettsäuren.	Siedepunkt.	Differenz.	Abnahme.
Butter-	162·32	21·66	
Propion-	140·66	22·56	0·90
Essig-	118·10		

	Essigsäureäther. Siedepunkt.	Differenz.	Abnahme.	Propionsäureäther. Siedepunkt.	Differenz.	Abnahme.	Buttersäureäther. Siedepunkt.	Differenz.	Abnahme.
Butyl-	124·30	22·32		145·99	23·55		164·77	21·35	
Propyl-	101·98	24·98	2·66	122·44	23·64	0·09	143·42	22·3	1·00
Aethyl-	77·00			98·82			121·07		

	Aethyläther. Siedepunkt.	Differenz.	Zunahme.	Propyläther. Siedepunkt.	Differenz.	Zunahme.	Butyläther. Siedepunkt.	Differenz.	Abnahme.
buttersaurer	121·06	22·26		143·42	20·98		164·77	18·78	
propion „	98·80	21·80	0·46	122·44	20·46	0·52	145·99	21·69	2·91
essig „	77·00			101·98			124·30		

Benzoësäureäther.

	Siedepunkt.	Differenz.	Abnahme.
Butyl-	247·32	17·85	
Propyl-	229·47	18·31	0·46
Aethyl	211·16		

Isomere intermediäre Aether.

		Siedepunkt.	Differenz.
$C^5H^{10}O^2$	Essigsäure-Propyläther	101·98	3·18
	Propionsäure-Aethyläther	98·80	
$C^6H^{12}O^2$	Essigsäure-Butyläther	124·30	1·86
	Propionsäure-Propyläther	122·44	1·43
	Buttersäure-Aethyläther	121·01	
$C^7H^{14}O^2$	Propionsäure-Butyläther	145·99	2·75
	Buttersäure-Propyläther	143·42	

Die Beziehungen zwischen den *Siedepunkten* und der Zusammensetzung *aromatischer Kohlenwasserstoffe* läßt die nachfolgende Tabelle von H. Kopp (*Ann. Pharm.* 1867, Suppl. 5, 315; *J. B.* 1867, 65) übersehen, in welcher das Benzol und die von diesem durch Substitution normaler Alkoholradicale C^nH^{2n+1} an die Stelle von 1, 2 und 3 Atomen Wasserstoff sich ableitenden Kohlenwasserstoffe mit ihren bekannten Siedepunkten zusammengestellt sind:

	A. Benzol	B. einf. substit. Benzol			C. zweif. substit. Benzol			D. dreif. substit. Benzol		
	beob.		beob.	ber.		beob.	ber.		beob.	ber.
a) C^6H^6 :	C^6H^6 81 — 82°									
b) C^7H^8 :		(1) $C^6H^6\begin{cases}CH^3\end{cases}$	111-112°	111°						
c) C^8H^{10} :		(2) $C^6H^5\begin{cases}C^2H^5\end{cases}$	133-135°	131°,5	(3) $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}$	139-140°	139			
d) C^9H^{12} :		(4) $C^6H^5\begin{cases}C^3H^7\end{cases}$	151-153°	152	(5) $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\C^2H^5\end{cases}$	159-160°	157,5°	(6) $C^6H^3\begin{cases}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{cases}$	165-166°	166°
e) $C^{10}H^{14}$:		$C^6H^5\begin{cases}C^4H^9\end{cases}$		172,5°	(7) $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\C^3H^7\end{cases}$ (8) $C^6H^4\begin{cases}C^2H^5\\C^2H^5\end{cases}$	175-178° 178-179°	176°	(9) $C^6H^3\begin{cases}CH^3\\CH^3\\C^2H^5\end{cases}$	183-184	182,5°
f) $C^{11}H^{16}$:		(10) $C^6H^5\begin{cases}C^5H^{11}\end{cases}$	192°	193			194·5°			199°
g) $C^{12}H^{18}$:		$C^6H^5\begin{cases}C^6H^{13}\end{cases}$		213·5°	(11) $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\C^5H^{11}\end{cases}$	213°	213°			215,5°
h) $C^{13}H^{20}$:		$C^6H^5\begin{cases}C^7H^{15}\end{cases}$		234°			231,5°	(12) $C^6H^3\begin{cases}CH^3\\CH^3\\C^5H^{11}\end{cases}$	232-233°	232°

(1) Toluol. (2) Aethylbenzol. (3) Xylol. (4) Cumol aus Cuminsäure. (5) Aethyltoluol. (6) Cumol aus Steinkohlentheer. (7) Cymol. (8) Diäthylbenzol. (9) Amylbenzol. (10) Aethylxylol. (11) Amyltoluol. (12) Amylxylol.

Innerhalb jeder einzelnen Verticalreihe zeigen die beobachteten Siedepunkte, daß gleichen Formeldifferenzen gleiche Siedepunktsdifferenzen entsprechen. Die als *berechnete* gegebenen Siedepunkte sind aus jedem ersten und dem letzten Glied einer solchen Reihe, für welches eine Siedepunktsbeobachtung noch vorliegt, unter dieser Voraussetzung abgeleitet. Der Formeldifferenz nCH^2 entspricht in der Columne B eine Siedepunktsdifferenz von n . 20·5°; in C von n . 18·5°; in D von n . 16·5°. Kopp sieht diese Differenzen noch nicht als genau festgestellt an, da fast alle angegebenen Siedepunkte nicht corrigirt, indessen mit demselben genauen Thermometer (von R. Fittig [*Ann. Pharm.* 141, 160]) bestimmt sind. Doch scheint Kopp die Regelmäßigkeit der Aenderung des Siedepunkts *in jeder Verticalcolumne* außer Zweifel zu sein.

Weitere Beziehungen zwischen den Siedepunkten und der Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n-6} läßt die schon S. 169 und 170 stehende Tabelle erkennen.

Auf die *Regelmäßigkeit der Siedepunktsunterschiede zwischen den Diphenyl- und den Diphenylenverbindungen* hat C. Gräbe (*Deutsch. Ges. Ber.* 1874, 1629) aufmerksam gemacht:

Diphenylverbindungen.		Siedepunkt.	Diphenylenverbindungen.		Siedepunkt.	Unterschied.
Phenyläther	$(H^5C^6)_2O$	246°	Diphenylenoxyd	$(H^4C^6)_2O$	287—288°	41—42°
Diphenylmethan	$(H^5C^6)_2CH^2$	261—262°	Diphenylenmethan	$(H^4C^6)_2CH^2$	300—304°	39—42°
Schwefelphenyl	$(H^5C^6)_2S$	292·5°	Diphenylensulfid	$(H^4C^6)_2S$	332—333°	39·5-40·5°
Benzophenon	$(H^5C^6)_2CO$	295°	Diphenylenketon	$(H^4C^6)_2CO$	336—338°	41—43°
Stilben	$H^5C^6—CH$ | $H^5C^6—CH$	306—307°	Phenanthren	$H^4C^6—CH$ | | $H^4C^6—CH$	340°	33—34°
Diphenylamin	$(H^5C^6)_2NH$	310°	Carbazol	$(H^4C^6)_2NH$	354°	44°

Zur *Erklärung von Siedepunktsverschiedenheiten metamerer Körper* hat Alex. Naumann (*Deutsch. Ges. Ber.* 1874, 173) nachfolgende Darlegung gegeben:

Die Vergleichung der Eigenschaften der Körper in den verschiedenen Aggregatzuständen führt zur Auffassung des Flüssigkeitsmoleküls als einer Gruppe einer größeren Zahl von Gasmolekülen. Beim Uebergang in den Gaszustand findet eine Spaltung der complicirteren Flüssigkeitsmoleküle in die einfachen Gasmoleküle statt. Je höher unter sonst gleichen Umständen der Siedepunkt liegt, auf ein um so stärkeres Aneinanderhaften der ein Flüssigkeitsmolekül zusammensetzenden Gasmoleküle ist zurückzuschließen. Nach den allgemeinen Gesetzen der Anziehung werden die einzelnen Gasmoleküle in dem Flüssigkeitsmolekül ihrer Trennung einen um so größeren Widerstand leisten, je mehr unter sonst gleichen Bedingungen ihre Massen einander genähert sind. Möglichst

vergleichbare Verhältnisse finden sich bei *metameren Körpern*, welche ja aus den nämlichen Elementatomen, nur in verschiedener Anordnung bestehen, zumal wenn durch Zusammensetzung derselben aus nur wenigen Elementen, nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff, der störende Einfluß der verschiedenen Qualität der Atome herabgedrückt ist, oder sich durch gleichen chemischen Charakter eine übereinstimmende Bindung auch vorhandener Sauerstoffatome kundgiebt.

Die einfach kettenförmige Anordnung der Atome der Einzelmoleküle ermöglicht beim Aneinanderlagern eine umfassendere Berührung der letzteren als eine durch Seitenketten der Kugelform zustrebende Atomgruppirung. Je mehr daher bei metameren gasförmigen Körpern die Atomgruppirung von der Stangenform abweicht und der Kugelform sich nähert, um so weniger fest werden die Gasmoleküle in der Gruppe des Flüssigkeitsmoleküls aneinander haften, um so niedriger wird der Siedepunkt liegen. Die einfache Kette bedingt den höchsten Siedepunkt, und je mehr sich die gegebenen nämlichen Atome in Seitenketten verzweigen, um so niedriger liegt der Siedepunkt.

Nachstehend sind als leicht zu vermehrende Belege solche metamere Verbindungen bezüglich ihrer Structur und ihrer Siedepunkte verglichen, bei welchen die größere Zahl von bald in einfacher bald in mehr verzweigter Kette angeordneten Elementatomen eine bedeutendere Verschiedenheit der räumlichen Anordnung der Massen bei verschiedener Structur gewährleistet:

Pentane C^5H^{12}: Siedepunkt

$CH^3 . CH^2 . CH^2 . CH^2 . CH^3$, normales Pentan . . . . . . 38°

$\genfrac{}{}{0pt}{}{H^3C}{H^3C}\!\!>CH . CH^2 . CH^3$, Amylwasserstoff . . . . 30°

$$H^3C - \underset{\displaystyle CH^3}{\overset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - CH^3$$, Tetramethylmethan . . . . 9·5°

Hexane C^6H^{14}:

$CH^3 , CH^2 . CH^2 . CH^2 . CH^2 . CH^3$, normales Hexan . . 70°

$\genfrac{}{}{0pt}{}{H^3C}{H^3C}\!\!>CH . CH^2 . CH^2 . CH^3$, Aethylbutyl . . . . 62°

$\genfrac{}{}{0pt}{}{H^3C}{H^3C}\!\!>CH . HC\!\!<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}$, Diisopropyl , ... 58°

$$H^3C - \underset{\displaystyle CH^3}{\overset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - C^2H^5$$, Trimethyläthylmethan . . . . . . 43 bis 48°

Alkohole $C^4H^{10}O$:

Siedepunkt

$CH^3 . CH^2 . CH^2 . CH^2(OH)$, normaler Butylalkohol . . . . . . 116°

$(H^3C)_2 > CH . CH^2(OH)$, Gährungsbutylalkohol . . . . 109°

$CH^3 . CH^2 . CH(OH) . CH^3$, secundärer Butylalkohol . . . . . . 99°

$H^3C - C(CH^3)(OH) - CH^3$, tertiärer Butylalkohol . . . . 82·5°

Säuren $C^5H^{10}O^2$:

$CH^3 . CH^2 . CH^2 . CH^2 . CO(OH)$, normale Valeriansäure . . . 185°

$(H^3C)_2 > CH . CH^2 . CO(OH)$, gewöhnliche Valeriansäure . . . . . . 175°

$H^3C - C(CH^3)(H^3C) - CO(OH)$, Trimethylessigsäure. . . . . 161°

Aldehyde $C^5H^{10}O$:

$CH^3 . CH^2 . CH^2 . CH^2 . COH$, normaler Amylaldehyd . . 102°

$(H^3C)_2 > CH . CH^2 . COH$, gewöhnlicher Amylaldehyd . . . . . 92°

Ketone $C^5H^{10}O$:

$CH^3 . CH^2 . CH^2 . C(=O) . CH^3$, Methylpropylketon . . . 99 bis 105°

$(H^3C)_2 > CH . C(=O) . CH^3$, Methylpseudopropylketon . . . . 93·5°

Die Gestalt vorstehender Structurformeln auf der Ebene des Papiers ist zwar kein unmittelbarer Ausdruck für die Form des Moleküls. Aber man darf doch aus der Art, wie die Elementatome vermöge ihrer Verwandtschaftseinheiten aneinandergefügt sind, mit Sicherheit schließen, daß z. B. beim tertiären Butylalkohol die Atome im Raume jedenfalls gleichmäßiger um einen etwa mit dem mittleren Kohlenstoffatom

zusammenfallenden Punkt herum nach verschiedenen Richtungen vertheilt sein müssen, als beim normalen Butylalkohol.

Die angestellten Betrachtungen lassen sich in mancher Hinsicht weiter und eingehender verfolgen. Dieselben würden sich auch zur Gewinnung eines Urtheils über die Constitution der aromatischen Verbindungen verwerthen lassen. Doch ist in vielen Fällen die Bestimmung der häufig keine großen Unterschiede bietenden Siedepunkte noch nicht mit der für zuverlässige Schlüsse wünschenswerthen Genauigkeit ausgeführt.

Bezüglich des *Einflusses der Stellung des Sauerstoffs auf den Siedepunkt* ist ALEX. NAUMANN (*Deutsche Ges. Ber.* 1874, 206) durch eine vergleichende Betrachtung sauerstoffhaltiger metamerer Verbindungen zu folgender Erkenntniß geführt worden:

Je mehr bei metameren Körpern von gleichem chemischen Charakter und sonst übereinstimmender Structur der in entsprechender Weise gebundene Sauerstoff nach der Mitte der Atomkette rückt, um so niedriger liegt der Siedepunkt.

Die nachstehenden Gruppen metamerer Verbindungen liefern hierfür ausreichende Belege:

	Normale Alkohole:	Siedepunkt.
$C^4H^{10}O$	$CH^3 . CH^2 . CH^2 . CH^2(OH)$, normaler primärer Butylalkohol	116°
	$CH^3 . CH^2 . CH(OH) . CH^3$, normaler secundärer Butylalkohol	99°
$C^5H^{12}O$	$CH^3 . CH^2 . CH^2 . CH^2 . CH^2(OH)$, normaler primärer Amylalkohol	137°
	$CH^3 . CH^2 . CH^2 . CH(OH) . CH^3$, normaler secundärer Amylalkohol, Methylpropylcarbinol	120—123°
$C^6H^{14}O$	$CH^3 . CH^2 . CH^2 . CH^2 . CH^2 . CH^2(OH)$, normaler primärer Hexylalkohol	150—156·6°
	$CH^3 . CH^2 . CH^2 . CH^2 . CH(OH) . CH^3$, normaler secundärer Hexylalkohol, Methylbutylcarbinol	140—142°

Isoalkohole:

	Formel	Name	Siedepunkt.
$C^5H^{12}O$	$(H^3C)_2{>}CH \cdot CH^2 \cdot CH^2(OH)$	Gährungsamylalkohol	128—132⁰
	$(H^3C)_2{>}CH \cdot CH(OH) \cdot CH^3$	Methylpseudopropylcarbinol	104—108⁰
	$(H^3C)_2{>}C(OH) \cdot CH^2 \cdot CH^3$	Dimethyläthylcarbinol	98·5—102⁰

Gemischte normale Aether:

	Formel	Name	Siedepunkt
$C^4H^{10}O$	$CH^3 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot O \cdot CH^3$	Methylpropyläther	49—52⁰
	$CH^3 \cdot CH^2 \cdot O \cdot CH^2 \cdot CH^3$	Diäthyläther	35·5⁰
$C^6H^{14}O$	$CH^3 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot O \cdot CH^2 \cdot CH^3$	Aethylbutyläther	91·7⁰
	$CH^3 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot O \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot CH^3$	Dipropyläther	85—86⁰

Gemischte Isoäther:

Formel	Name	Siedepunkt
$(H^3C)_2{>}CH \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot O \cdot CH^3$	Methylisoamyläther	92⁰
$(H^3C)_2{>}CH \cdot CH^2 \cdot O \cdot CH^2\ CH^3$	Aethylisobutyläther	78—80⁰

Zusammengesetzte Aether:

Formel	Struktur	Name	Siedepunkt.
$C^5H^{10}O^2$	$CH^3 . C(=O) — O — CH^2 . CH^2 . CH^3$	Essigsäure-Propyläther	101·98°
	$CH^2 . CH^2 . C(=O) — O — CH^2 . CH^3$	Propionsäure-Aethyläther	98·80°
$C^6H^{12}O^2$	$CH^3 . C(=O) — O — CH^2 . CH^2 . CH^2 . CH^3$	Essigsäure-Butyläther	124·30°
	$CH^3 . CH^2 . C(=O) — O — CH^2 . CH^2 . CH^3$	Propionsäure-Propyläther	122·44°
	$CH^3 . CH^2 . CH^2 . C(=O) — O\ CH^2 . CH^3$	Buttersäure-Aethyläther	121·07°
$C^7H^{14}O^2$	$CH^3 . CH^2 . C(=O) — O — CH^2 . CH^2 . CH^2 . CH^3$	Propionsäure-Butyläther	145·99°
	$CH^3 . CH^2 . CH^2 . C(=O) — O — CH^2 . CH^2 . CH^3$	Buttersäure-Propyläther	143·42°

Die zunächst stehenden Gruppen von zusammengesetzten Aethern würden wegen der geringen Siedepunktsunterschiede nicht als beweisende Beispiele mit aufgeführt worden sein, wenn nicht die betreffenden Siedepunkte von dem nämlichen Beobachter (E. LINNEMANN, *Ann. Chem. Pharm.* 1872, 162, 39) mit großer Sorgfalt und mit dem nämlichen Apparat bestimmt worden wären. Auffallen könnte das Verhältniß der Siedepunkte von Propionsäure-Propyläther und Buttersäure-Methyläther, da in ersterem das eine Sauerstoffatom, welches zweiseitig von zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen gebunden wird, die Mitte der Kette bildet. Die Vergleichung des Propionsäure-Butyläthers mit dem Buttersäure-Propyläther lehrt aber, daß bei gleicher Stellung des an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebundenen Sauerstoffatoms der Einfluß des Hereinrückens des an ein und dasselbe Kohlenstoffatom doppelt gebundenen Sauerstoffatoms ein verhältnißmäßig bedeutender sein und somit in den ersterwähnten Beispielen die Wirkung des Herausrückens des zweiseitig gebundenen Sauerstoffatoms überwiegen kann.

Der Grund der eingangs ausgesprochenen und in den vorstehenden Beispielen veranschaulichten Regelmäßigkeit läßt sich darin finden, daß bei der Gruppirung der Gasmoleküle zu Flüssigkeitsmolekülen um so mehr die gleichartigen Atome der verschiedenen Einzelmoleküle, die Sauerstoffatome des einen zu den Sauerstoffatomen des anderen und die Kohlenstoffatome des einen zu den Kohlenstoffatomen des anderen, in größere Annäherung kommen, je mehr der Sauerstoff nach der Mitte hin gestellt ist. Dagegen bedingt die Stellung des Sauerstoffs nach außen hin eine häufigere wechselseitige Berührung der ungleichartigen Atome der verschiedenen Einzelmoleküle, der Kohlenstoffatome des einen Gasmoleküls mit dem Sauerstoff des anderen und umgekehrt. Dabei hätte man zur näheren Erklärung anzunehmen, daß die Nebeneinanderlagerung der zusammentretenden Gasmoleküle mit ihren gleichartigen Atomen kein so festes Aneinanderhaften zu einem Flüssigkeitsmolekül zur Folge habe, wie die Nebeneinanderlagerung der ungleichartigen Atome.

Was die *Siedepunktsverhältnisse metamerer aromatischer Verbindungen* anlangt, so sieden Triderivate des Benzols bei höherer Temperatur, als die metameren Diderivate, und diese wiederum bei höherer Temperatur als die metameren Monoderivate; die Siedepunkte der Tetraderivate liegen noch höher als diejenigen der isomeren Triderivate:

$$C^9H^{12}\begin{cases} H^3C^6\begin{cases}-CH^3 & (1)\\ -CH^3 & (3)\\ -CH^3 & (5)\end{cases} 163^\circ; \; H^4C^6\begin{cases}-CH^3 & (1)\\ -C^2H^5 & (4)\end{cases} 159^\circ; \; H^5C^6\{-C^3H^7 \; 157^\circ; \; H^5C^6\begin{cases}\;\;CH^3\\ -CH \; 151^\circ\\ \;\;CH^3\end{cases}\\ \text{Mesitylen} \quad \text{Methyläthylbenzol} \quad \text{Propylbenzol} \quad \text{Isopropylbenzol}\end{cases}$$

$$C^{10}H^{14}\begin{cases} H^2C^6\begin{cases}-CH^3\\ -CH^3\\ -CH^3\\ -CH^3\end{cases} 190^\circ; \; H^3C^6\begin{cases}-CH^3\\ -CH^3\\ -C^2H^5\end{cases} 184^\circ; \; H^4C^6\begin{cases}-C^2H^5 & (1)\\ -C^2H^5 & (4)\end{cases} 179^\circ; \; H^5C^6\begin{cases}-CH^2\\ \;\;HC-CH^3 \; 160^\circ.\\ \;\;CH^3\end{cases}\\ \text{Durol} \quad \text{Aethylisoxylol} \quad \text{Diäthylbenzol} \quad \text{Isobutylbenzol.}\end{cases}$$

Dürfte die bei den Fettkörpern sich durchgehends zeigende Regelmäßigkeit, dass von isomeren Verbindungen diejenigen den niedrigeren Siedepunkt besitzen, bei welchen die Atome mehr gleichmäßig um einen Punkt herum gruppirt sind, als eine allgemeingiltige angesehen werden, so würden die erwähnten Siedepunktsbeziehungen der Benzolabkömmlinge kaum mit dem Sechseckbild des Benzols in Einklang gebracht werden können (vergl. S. 169).

Ueber die *Siedepunkte organischer Verbindungen* und insbesondere über die *Flüchtigkeit der Cyanüre von negativen Radicalen* hat L. Henry (*Deutsche Ges. Ber.* 1873, 734; *J. B.* 1873, 29) Bemerkungen gemacht. Die Vergleichung des Acetonitrils CH^3—CN mit seinen 3 Chlorderivaten zeigt neben der anfangs normalen Thatsache einer beträchtlichen Erhebung des Siedepunkts bei Einführung von Cl für H in die Gruppe CH^3 bei weiterer Substitution einen außergewöhnlichen gradweisen Rückschritt der Siedepunkte ungeachtet der beträchtlichen und allmählichen Erhöhung des Molekulargewichts.

	Molekulargewicht.	Siedepunkt.
CH^3—CN	41	81 bis 82°
CH^2Cl—CN	75·5	123 „ 124°
$CHCl^2$—CN	110	112 „ 113°
CCl^3—CN	144·5	83 „ 84°

Der Einfluß der Ersetzung von H durch Cl läßt sich auf eine regelmäßige und constante Weise in den Derivaten wahrnehmen, wo mit der Gruppe CH^3 sich eine andere kohlenwasserstoffhaltige positive Gruppe, CH^3 selbst oder C^2H^5 u. s. w., verbunden findet wie in den Substitutionsderivaten des Aethans und denen des Toluols:

	Molekular-gewicht.	Siede-punkt.		Molekular-gewicht.	Siede-punkt.
CH^3—CH^3	30	Gas	C^6H^5—CH^3	92	111°
CH^3—CH^2Cl	64·5	10°	C^6H^5—CH^2Cl	126·5	176°
CH^3—$CHCl^2$	99	60°	C^6H^5—$CHCl^2$	161	208°
CH^3—CCl^3	133·5	75°	C^6H^5—CCl^3	195·5	214°

Dagegen bringt die Nähe einer negativen Gruppe oder eines negativen Radikals vom Monochlorderivat ab eine tiefe Modification hervor. Dieß bewahrheitet sich in handgreiflicher Weise für die verschiedenen gechlorten Essigsäureverbindungen, wie Säuren, Amide, Chlorüre, Aldehyde u. s. w., für die gechlorten Acetone u. s. w.

	Siedepunkt.	Schmelz-punkt.
HOCO—CH^3	118°	17°
„ —CH^2Cl	185°	62°
„ —$CHCl^2$	195°	
„ —CCl^3	195 bis 200°	
HOCO—CH^3	118°	
„ —CH^2Br	208°	
„ —$CHBr^2$	225 bis 230°	
„ —CBr^3	245°	
H^2NCO—CH^3	221°	78°
„ —CH^2Cl	224°	116°
„ —$CHCl^2$	233°	96°
„ —CCl^3	238°	136°
CH^3-CO—CH^3	56°	
„ —CH^2Cl	118°	
„ —$CHCl^2$	118°	

$(C^2H^5O)CO$—CH^3	74°
„ —CH^2Cl	143°
„ —$CHCl^2$	156°
„ —CCl^3	164°
ClCO —CH^3	55°
„ —CH^2Cl	105°
„ —$CHCl^2$	
„ —CCl^3	118°
OCO —CH^3	21°
„ —CH^2Cl	
„ —$CHCl^2$	88°
„ —CCl^3	96°

Die Flüchtigkeit von Cyanverbindungen wird nun durch die Nachbarschaft eines negativen Radicals beträchtlich vermehrt:

			Siedepunkt.
	Cyanwasserstoff	H—CN	26°
	Chlorcyan	Cl—CN	15°
	Cyan	CN—CN	21°
	Propio-Nitril	$CH^3—CH^2—CN$	96°
	Acetylcyanid	$CH^3—CO—CN$	93°
Dagegen	Propan	$CH^3—CH^2—CH^3$	Gas
	Aceton	$CH^3—CO—CH^3$	55°
aber wieder:			
Nitril der Aethylglycolsäure		$C^2H^5O—CH^2—CN$	134 bis 135°
Aethylcyanoformiat		$C^2H^5O—CO—CN$	115 „ 116°.

Henry erklärt nun die Siedepunktsverhältnisse der eingangs aufgeführten Cyanverbindungen dadurch, daß die Gruppe Methyl CH^3, indem sie sich in CCl^3 umsetzt, ein wirklich negatives Radical werde, und es scheint Ihm, daß die Cyanüre der kohlenstoffhaltigen negativen Radicale sich in gewissen Beziehungen denjenigen Verbindungen nähere, in welchen der Kohlenstoff zwei getrennte Massen bildet, die durch ein fremdes Element zusammengehalten werden und die im Allgemeinen leichter flüchtig sind.

	Siedepunkt.		Siedepunkt.
$C^2H^3O—CH^3O$	58°	$C^2H^3—N$	82°
$C^2H^5O—HO$	140°	$CH^3—CN$	57°.

Dampfspannung und Siedepunkt von Lösungen. In einer Lösung sind noch andere Anziehungen wirksam als in dem Lösungsmittel für sich. Es wird daher der Siedepunkt einer Flüssigkeit durch Auflösung eines anderen Körpers verändert werden. Betrachtet man zunächst die Lösung eines Körpers, der nicht in jedem Verhältniß mit der Flüssigkeit mischbar ist, eines Salzes z. B., so muß der Siedepunkt erhöht werden, wenn die Gesammtanziehung, welche von den umliegenden Wasser- und Salzmolekülen auf ein Wassermolekül ausgeübt wird, größer ist, als die in reinem Wasser von den Wassermolekülen ausgeübte Anziehung, hingegen erniedrigt werden, wenn die Gesammtanziehung kleiner ist. Zunächst wird durch Lösen von Salzen in Wasser der Siedepunkt erhöht. Es weist dieß darauf hin, daß die in einer Salzlösung auf ein Wassermolekül ausgeübte Anziehung größer ist als in reinem Wasser.

Dampfspannung der Salzlösungen. Es war schon lange beobachtet worden, daß die Spannkraft des Dampfs aus Lösungen immer kleiner ist als diejenige des aus reinem Wasser aufsteigenden Dampfs. Nachdem Babo (*Ueber die Spannkraft des Wasserdampfs in Salzlösungen*, Freiburg i. B. 1847; *J. B.* 1847/48, 93) betreffende Versuche angestellt hatte, ist die Dampfspannung wässriger Salzlösungen ausführlicher untersucht worden von A. Wüllner (*Pogg.* 103, 529; 105, 85; 110, 564; *J. B.* 1858, 42 bis 47; 1860, 47; auch dessen *Lehrb. der Experimentalphysik* 1871, 3, 559). Die Verminderung der Spannkraft der Dämpfe ist für jede Substanz der aufgelösten Menge proportional. Ist die Verminderung der Spannkraft bei irgend einer Tempe-

ratur, wenn 1 Th. Salz in 100 Th. Wasser gelöst ist, gleich a, so ist bei derselben Temperatur die Verminderung der Spannkraft, wenn p Theile Salz in 100 Th. Wasser gelöst sind, gleich pa. Hierbei ist jedoch zu bemerken, daß für einige mit Krystallwasser verbundene Salze dieses Gesetz der Proportionalität nur dann gilt, wenn man annimmt, daß sie in der Lösung als wasserfreie Salze vorhanden sind, also den Salzgehalt auf das wasserfreie Salz bezieht, so für Glaubersalz, Kupfervitriol u. s. w. Für andere, so z. B. für Chlorcalcium oder Kalihydrat, muß man annehmen, daß sie als wasserhaltige Salze gelöst sind, den Salzgehalt also gleich dem Gehalte an wasserfreier Substanz plus Krystallwasser setzen.

Die Verminderung der Spannkraft des Wasserdampfs durch eine bestimmte Menge Salz wächst mit steigender Temperatur, also wenn die Spannkraft selbst größer wird. Für einige Salze, wie Kochsalz, Glaubersalz, Natronhydrat, wächst die Verminderung in demselben Verhältniß wie die Spannkraft des Dampfs aus reinem Wasser wächst, so daß also die Verminderung bei allen Temperaturen denselben Bruchtheil der Spannkraft des aus reinem Wasser entwickelten Dampfs beträgt. Für andere Salze wie Kalisalpeter nimmt die Verminderung bei steigender Temperatur rascher zu als die Spannkraft des Dampfs aus reinem Wasser. Wieder für andere Salze wie einfach schwefels. Kali wächst die Verminderung mit steigender Temperatur weniger rasch als die Spannkraft des Dampfs aus reinem Wasser. WÜLLNER leitet aus seinen Versuchen für V, die der Spannkraft T mm des reinen Wassers entsprechende Verminderung derselben durch 1 Th. Salz (oder Zucker) auf 100 Th. Wasser, die Ausdrücke ab:

für Chlornatrium: $V = 0{\cdot}00601T$
„ schwefels. Natron: $V = 0{\cdot}00236T$
„ salpeters. Natron: $V = 0{\cdot}00315T + 0{\cdot}000000907T^2$
„ Chlorkalium: $V = 0{\cdot}00390T + 0{\cdot}000000538T^2$
„ schwefels. Kali: $V = 0{\cdot}00383T + 0{\cdot}0000019T^2$
„ salpeters. Kali: $V = 0{\cdot}00196T + 0{\cdot}00000108T^2$
„ Rohrzucker: $V = 0{\cdot}00074T + 0{\cdot}00000012T^2$.

Beziehungen zwischen den durch verschiedene Salze bewirkten Verminderungen der Spannkraft des Wasserdampfs und anderen Eigenschaften der Salze, namentlich der Löslichkeit, sind nicht zu erkennen.

Aus den vorstehenden Erfahrungen über die Spannkraft der Dämpfe aus Salzlösungen erkennt man auch sofort den Grund für die *Erhöhung des Siedepunkts der Lösungen.* Bei einer und derselben Temperatur hat der aus Salzlösungen entbundene und über ihnen lagernde Dampf eine kleinere Spannkraft als der bei derselben Temperatur von reinem Wasser entwickelte Dampf; sollen die Dämpfe gleiche Spannung haben, dann muß somit die Temperatur der Salzlösungen die höhere sein. Da nun die Siedetemperatur jene ist, bei welcher die Spannung des Dampfs gleich 760 mm ist, so folgt, daß dieselbe für Salzlösungen höher liegen muß als für Wasser, und zwar um so höher, je größer der Gehalt der Lösung an Salz ist. Nachstehende Tabelle giebt die von LEGRAND (*Ann. chim. phys.* 59, 423) beobachteten Siedetemperaturen der Lösungen von verschiedenen Salzen bei verschiedenem Gehalt an Salz. Unter dem Namen des Salzes ist angegeben, wie viel Theile Salz in 100 Th. Wasser gelöst sind; das salpeters. Ammoniak wurde im krystallisirten und das gewöhnliche phosphors. Natron in möglichst trockenem (aber nicht geglüht), die übrigen Salze in völlig entwässertem Zustande angewendet. Unter dem Querstriche ist der Siedepunkt und Gehalt der gesättigten Lösung angegeben.

Siedepunkte von wäss-

Siedetemperatur.	Chlorcalcium.	Essigs. Kali.	Salpeters. Ammoniak.	Salpeters. Kalk.	Einfach kohlens. Kali	Essigs. Natron.	Salpeters. Natron.	Chlorstrontium.
101°	10·0	10·5	10·0	15·0	13·0	9·9	9·3	16·7
102	16·5	20·0	20·5	25·3	22·5	17·6	18·7	25·2
103	21·6	28·6	31·3	34·4	31·0	24·1	28·2	32·1
104	25·8	36·4	42·4	42·6	38·8	30·5	37·9	37·9
105	29·4	43·4	53·8	50·4	46·1	36·7	47·7	43·4
106	32·6	49·8	65·4	57·8	53·1	42·9	57·6	48·8
107	35·6	55·8	77·3	64·9	59·6	49·3	67·7	54·0
108	38·5	61·6	89·4	71·8	65·9	55·8	77·9	59·0
109	41·3	67·4	101·9	78·6	71·9	62·4	88·3	63·9
110	44·0	73·3	114·9	85·0	77·6	69·2	98·9	68·9
111	46·8	79·3	128·4	91·9	83·0	76·2	109·5	74·1
112	49·7	85·3	142·4	98·4	88·2	83·4	120·7	79·6
113	52·8	91·4	156·9	104·8	93·2	90·9	131·3	85·3
114	55·6	97·6	172·0	111·2	98·0	98·8	142·4	91·2
115	58·6	103·9	188·0	117·5	102·8	107·1	153·7	97·5
116	61·6	110·3	204·4	123·8	107·5	105·8	165·2	104·0
117	64·6	116·8	221·4	130·0	112·3	125·1	176·8	110·9
118	67·6	123·4	238·8	136·1	117·1	134·9	188·6	117·8°
119	70·6	130·1	256·8	142·1	122·0	145·2	200·5	117·5
120	73·6	136·9	375·3	148·1	127·0	156·1	212·6	
122	79·8	150·8	314·0	160·1	137·0	175·3	121°	
124	86·2	165·1	354·0	172·2	147·1	204·5	224·8	
126	98·2	180·1	396·0	184·5	157·3	124·4°		
128	92·4	196·1	440·2	197·0	167·7	205·0		
130	104·6	213·0	487·4	209·5	178·1			
132	110·9	230·6	537·3	222·2	188·8			
136	123·5	267·5	645·0	248·1	135°			
140	136·3	308·3	770·5	274·7	205·0			
144	149·4	354·9	915·5	302·6				
148	163·2	407·9	1081·5	333·2				
152	178·1	467·6	1273	151°				
156	194·3	534·1	1504	362·2				
160	212·1	607·4	1775					
164	231·5	687·6	2084					
168	252·8	775·0						
172	276·1	169·0						
176	301·4	798·2						
179·5	325·0							

Bezüglich der *Temperatur der aus kochenden Salzlösungen entweichenden Dämpfe* hatte FARADAY (*Ann. chim. phys.* [2] 20, 325) schon 1822 angegeben, daß dieselbe die nämliche sei wie diejenige des Dampfs aus reinem Wasser, das unter gleichem Druck siedet. Dagegen hatte GAY-LUSSAC (daselbst) bemerkt, daß die Temperatur des Dampfs einer Flüssigkeit allgemein die der obersten Schichte der letzteren sei. FARADAY (*Quarterly Journ. of Science*, 1823) selbst hatte dann GAY-LUSSAC's Behauptung bestätigt und hervorgehoben, daß der experimentelle Nachweis derselben mit grossen Schwierigkeiten verbunden und ihm nur gelungen sei durch Anwendung eines Siedegefäßes mit doppelten Wänden, das im Innern und zwischen den Wänden dieselbe Salzlösung enthielt, und durch vorherige Erwärmung des Thermometers bis zu einer höheren Temperatur. Nach RUDBERG's (*Pogg.* 34, 257) Untersuchungen wurde fast allgemein angenommen, daß die Temperatur der aus kochenden Salzlösungen sich entwickelnden Dämpfe genau gleich der des Dampfes sei, welcher

rigen Salzlösungen.

Salpeter.	Salmiak.	Einfach weins. Kali.	Chlors. Kali.	Kochsalz.	Chlorkalium.	Phosphors. Natron.	Einfach kohlens. Natron.	Chlorbaryum.
12·2	7·8	26·9	14·64	7·7	9·0	21·0	14·4	19·6
26·4	13·9	47·2	29·28	13·4	7·1	40·8	26·7	32·5
42·2	19·7	65·0	43·92	18·3	24·5	59·4	36·8	44·5
59·6	25·2	82·3	58·46	23·1	31·4	76·4	44·7	56·0
78·3	30·5	100·1	104·2° }	27·7	37·8	91·5	104·6° }	104·4° }
98·2	35·7	118·5	61·5 }	31·8	44·2	105·0	48·5 }	60·1 }
119·0	41·3	137·3		35·8	50·5	106·6° }		
140·6	47·3	156·5		39·7	56·9	111·6 }		
163·0	53·5	176·1						
185·9	59·9	196·2						
209·2	66·4	216·8						
233·0	73·3	237·9						
257·6	80·8	259·5						
283·3	88·1	281·6						
310·2	114·2° }	114·7° }						
115·9° }	88·9 }	276·2 }						
335·1 }								

aus reinem unter demselben Druck kochenden Wasser entweicht. Regnault (*Compt. rend.* 39, 345; *Pogg.* 93, 537; *J. B.* 1854, 61) hatte diese Annahme nicht getheilt, sondern die von ihm bestätigten Beobachtungen Rudberg's dahin erklärt, daß ein in den Dampf einer siedenden Salzlösung gebrachtes Thermometer sofort durch verdichtetes Wasser benetzt wird und nun die Temperatur des auf ihm siedenden reinen Wassers zeigen muss. Magnus (*Pogg.* 112, 408; *J. B.* 1861, 85) hat die von Gay-Lussac und von Faraday gefundenen Resultate im Wesentlichen bestätigt, unter Anwendung der von Letzterem bereits angewandten Vorsichtsmaaßregeln. Er fand die Temperatur der Dämpfe aus Salzlösungen stets höher als die des reinen Wassers, steigend mit der Siedetemperatur T der Salzlösungen selbst, doch immer kleiner als die letztere, so daß $\Delta = T - t$ nie gleich null wird. Es wurde beobachtet z. B. für Lösungen von

Chlorcalcium.			salpeters. Kali.			salpeters. Natron.		
T	t	Δ	T	t		T	t	Δ
107·0°	105·25°	1·75°	106·0°	104·2°	1·8°	107·6°	106·2°	1·4°
107·5	105·5	2·0	107·5	105·0	2·5	108·0	106·2	1·8
108·0	105·8	2·2	109·0	106·2	2·8	109·0	106·4	2·6
109·2	106·5	2·7	110·0	106·8	3·2	110·0	106·9	3·1
110·0	107·0	3·0	111·0	107·1	3·9	111·0	107·1	3·9
111·0	107·6	3·4	112·0	107·8	4·2	112·0	107·4	4·6
112·0	108·1	3·9	113·0	108·2	4·8	113·0	107·8	5·2
113·0	108·8	4·2	114·0	108·9	5·1	114·0	108·0	6·0
114·0	110·0	4·0	115·0	109·5	5·5	115·0	108·3	6·7
115·0	110·9	4·1	116·0	110·0	6·0	116·0	108·7	7·3
116·0	111·2	4·8	117·0	111·0	6·0	117·0	109·1	7·9
						118·0	109·5	8·5

Die hier aufgeführten *Zahlen* ergeben sich bei Wiederholung der Versuche etwas verschieden je nach der Temperatur der den Beobachtungsraum umgebenden Dämpfe, welche ihrerseits durch die Berührung mit den äußeren Gefäßwandungen immer Abkühlung erleiden.

Wenn auch die Versuche von MAGNUS nicht darthun, daß die aus siedenden Salzlösungen sich entwickelnden Dämpfe die gleiche Temperatur haben wie die siedende Flüssigkeit, so setzen sie doch außer Zweifel, daß diese Temperatur die von 100° übersteigt und mit dem Siedepunkt der Flüssigkeit wächst.

Die *Siedepunktverhältnisse von Flüssigkeitsmischungen* und damit zugleich die *fractionirte Destillation* erörtert L. DOSSIOS (a. S. 11 a. a. O.) folgendermaßen: Man habe eine Mischung der zwei Flüssigkeiten A und B und es sei a die auf ein Molekül der Flüssigkeit A von sämmtlichen Molekülen, sowohl von A als von B, ausgeübte Anziehung; ebenso sei b die auf ein Molekül der Flüssigkeit B ausgeübte Anziehung sämmtlicher Moleküle. Nimmt man nun an, daß $a < b$, so werden beim Erhitzen vorzugsweise Moleküle von A in Dampfform übergehen. Dabei versteht sich von selbst, daß a und b nicht constant, sondern je nach dem Wechsel der Zusammensetzung der Lösung veränderlich sind. Da die zwei Flüssigkeiten als in jedem Verhältnisse mischbar angenommen werden, so ist die Anziehung der ungleichartigen Moleküle größer als die der gleichartigen (vergl. S. 473). Gehen nun Moleküle A weg, so werden die übrigbleibenden Moleküle A mehr von Molekülen B umgeben und in Folge dessen im Ganzen stärker angezogen; also a wächst. Umgekehrt werden die Moleküle B mehr von Molekülen B umgeben: also b vermindert sich. Man hat daher zwar $a < b$; aber a wird immer größer, b immer kleiner. Dabei können zwei Fälle eintreten: entweder bleibt dennoch a immer kleiner als b, oder es erreicht den Werth b und wir haben, nachdem eine gewisse Anzahl von Molekülen A in Dampfform übergegangen ist, $a = b$. Im ersten Fall entweichen durch Uebergang in Dampfzustand die Moleküle A, natürlicher Weise immer mehr und mehr mit Molekülen B gemengt, und schließlich die Moleküle B. Die zwei Flüssigkeiten sind theoretisch durch fractionirte

Destillation trennbar. Tritt hingegen der Fall $a = b$ ein, so ist von dem Momente an kein Grund vorhanden, daß mehr Moleküle A oder B weggehen sollen, als dem Verhältniß entspricht, in welchem beide in der Flüssigkeit vorhanden sind. Es verdampft alsdann der Rückstand mit constanter Zusammensetzung und constantem Siedepunkt. So verhält sich ein Gemisch von 90·9 Thl. *Schwefelkohlenstoff* und 9·1 Thl. *Alkohol* nach Versuchen von BERTHELOT (*Compt. rend.* 57, 430; *Ann. Pharm.* 128, 321; *J. B.* 1863, 60) bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck wie eine homogene Flüssigkeit nach folgenden 3 Versuchsreihen:

	Gew.	Spec. Gew.	Proc. Schwefelkohlenstoff.
Anfängliche Mischung	100	1·200 bei 20°	92
Erstes Destillat	8	1·194	91
Hauptproduct	—	1·195	91
Rückstand	4·5	1·257	99
Anfängliche Mischung	100	1·172 bei 23°	88·6
Erstes Destillat	3·8	1·184	90·0
Hauptproduct	—	1·189	90·5
Rückstand	3·8	0·958	45·5
Anfängliche Mischung	100	1·189 bei 23°	90·9
Erstes Destillat	6·3	1·189	90·9
Hauptproduct	—	1·189	90·9
Rückstand	5·4	1·177	89·4

Auch bei der Destillation einer Mischung von 29 Thl. absolutem *Alkohol* und 8 Thl. *Wasser* trat eine merkliche Scheidung der Bestandtheile nicht ein. Aus einer Lösung von *Chlorwasserstoff in Wasser* verdampft der im Ueberschuß vorhandene Bestandtheil, bis bei gewöhnlichem Luftdruck eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung 79·8 Proc. Wasser und 20·2 Proc. Chlorwasserstoff übrig bleibt. Man betrachtete lange solche Lösungen als Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen, diese bei 110° destillirende Salzsäure z. B. als $HCl + 8H^2O$. Da nun aber bei anderen Lösungen die Zusammensetzung der bei constantem Siedepunkt übergehenden Flüssigkeiten nicht atomistischen Verhältnissen entspricht und selbst die Zusammensetzung der Salzsäurelösung je nach dem Druck, unter welchem die Destillation vorgenommen wird, veränderlich ist, wobei für jeden Druck eine unter constantem Siedepunkt übergehende Flüssigkeit von constanter Zusammensetzung erlangt wird, so konnte diese Anschauungsweise nicht aufrecht erhalten werden. Es ist ferner eine wässrige Salzsäure, welche unter einem bestimmten Druck unverändert, also bei einer gewissen constanten Temperatur siedet, identisch mit derjenigen, welche unter gewöhnlichem Druck bei derselben Temperatur durch einen trockenen Luftstrom keine Aenderung in der Zusammensetzung erleidet, nach Versuchen von H. E. ROSCOE und W. DITTMAR (*Chem. Soc. J.* 12, 128; *Ann. Pharm.* 112, 327; *J. B.* 1859, 104), wie nachfolgende Zusammenstellung lehrt, welche einerseits den Druck in Metern Quecksilberhöhe giebt, unter welchem Salzsäure von dem angegebenen constanten Siedepunkte den beigefügten Chlorwasserstoffgehalt hat, und andererseits den Chlorwasserstoffgehalt einer Säure, welche durch anhaltendes Durchleiten von trockener Luft bei der angegebenen Temperatur eine constante Zusammensetzung angenommen hat:

Druck.	Siedepunkt.	Proc. an Chlorwasserstoff.	Temperatur.	Proc. an Chlorwasserstoff.
0·10	61 bis 62°	22·8	62	22·9
0·21	76 bis 77	22·1	77	22·2
0·30	84 bis 85	21·7	85	21·7
0·38	91	21·3	91	21·4
0·49	97	20·9	98	21·1
0·62	103	20·6	?	?

Aus ihren Versuchen über die Absorption von Chlorwasserstoff durch Wasser (vergl. auch S. 468) schließen Roscoe und Dittmar, daß es für jede Temperatur ein bestimmtes Chlorwasserstoffhydrat gebe, dessen Bestehen an eben diese Temperatur geknüpft sei (vergl. Berthelot S. 571).

Aehnliche Verhältnisse wie bei der wässrigen Salzsäure sind auch bei anderen Lösungen beobachtet worden: bei der wässerigen Bromwasserstoff-, Jodwasserstoff- und Fluorwasserstoffsäure sowie der wässerigen Salpetersäure von Roscoe (*Chem. Soc. J.* 13, 146; *Ann. Pharm.* 116, 203; *J. B.* 1860, 63), bei der wässerigen Ameisensäure und Essigsäure ebenfalls von Roscoe (*Chem. Soc. J.* 15, 270; *Ann. Pharm.* 125, 319; *J. B.* 1862, 235).

Durch Untersuchung der *Siedepunkte der Schwefelsäure* in ihren den *verschiedenen Hydraten* entsprechenden Concentrationen bei wechselndem Druck ist L. Hämmerle (*Wien. Acad. Ber.* [2. Abth.] 59, 862; *J. B.* 1869, 61) zu nachstehenden Folgerungen gelangt: 1) Das Dalton'sche Gesetz (vergl. S. 466) ist ungiltig für die Schwefelsäurehydrate. 2) Es nähert sich der Gültigkeit bei steigendem Druck. 3) Die Siedepunktsdifferenzen der verschiedenen Hydrate bei gleichem Druck nehmen mit dem Wassergehalte sehr rasch ab. Es läßt sich aber kein einfacher Zusammenhang zwischen Siedepunkt und Concentration erkennen.

Der Siedepunkt von *Alkohol-Wasser-Mischungen* nach verschiedenen Verhältnissen schwankt nach Bellanger (*Compt. rend.* 1872, 74, 1138; *J. B.* 1872, 38) zwischen 91·5° und 99·5°.

Das *gemeinschaftliche Sieden zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten* ist von A. Kundt (*Pogg.* 140, 489; *J. B.* 1870, 49) unter Herstellung geeigneter Versuchsumstände näher erforscht worden. Magnus (*Pogg.* 38 u. 93) und später Regnault (*J. B.* 1850, 59; 1854, 65) haben nachgewiesen, daß die Dämpfe nicht mischbarer Flüssigkeiten dem Dalton'schen Diffusionsgesetz folgen; die gemeinschaftliche Spannkraft der Dämpfe im Sättigungszustande ist gleich der Summe der Spannkräfte, welche dem Sättigungszustande der einzelnen Dämpfe für die betreffende Temperatur entsprechen würde. Die von Magnus beobachtete Anomalie, daß die Temperatur der siedenden Flüssigkeit etwas höher ist als die der flüchtigsten, wenn diese letztere sich unter der weniger flüchtigen befindet, und die hierdurch hervorgerufene Differenz der Temperatur der Flüssigkeit und des Dampfs, sowie die von Regnault bemerkte Unbeständigkeit der Temperaturen im Dampf und der Flüssigkeit hat Kundt vollständig vermieden vermittels Erhitzen der einen Flüssigkeit durch die Dämpfe der anderen. Dieses Verfahren hat schon Magnus (*Pogg.* 61, 250) einmal angewandt, um zu zeigen, daß eine concentrirte Salzlösung durch Dämpfe aus reinem Wasser bis zu dem Siedepunkt der entstehenden Salzlösung erwärmt werden kann. Beim Einleiten von Wasserdampf auf den Boden eines zu

$^1/_3$ seiner Höhe mit Schwefelkohlenstoff von der Siedetemperatur 46·6° gefüllten gläsernen Standcylinders zeigt die Flüssigkeit, d. h. das sich bildende Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Wasser, welches von den Wasserdämpfen durchströmt wird, die *gleiche beständige Temperatur* wie die abziehenden gemengten Dämpfe, nämlich 42·6°. Die gleiche Temperatur von 42·6° wird aber auch constant in Flüssigkeit und Dampf erhalten, wenn man den Versuch umkehrt und Wasser in den Standcylinder gießt, welches man durch eingeleitete Schwefelkohlenstoffdämpfe erhitzt. Gleiches Verhalten zeigen Wasser und Benzol, Wasser und Nelkenöl und einige andere Substanzen.

Die Thatsache, *daß zwei nicht mischbare Flüssigkeiten zusammen bei einer niedrigeren Temperatur sieden, als die flüchtigste allein*, erläutert folgender anschaulicher Versuch: Bringt man in ein recht großes Glasgefäß Wasser von nicht ganz 46·6° und hält man ein zur Hälfte mit Schwefelkohlenstoff gefülltes weites Reagensgläschen hinein, bis auch die Temperatur des Schwefelkohlenstoffs auf etwa 45° gestiegen ist, so tritt beim Ausgießen des Schwefelkohlenstoffs in das Wasser energisches Sieden auf, welches bei hinreichender Wassermenge eine ziemliche Zeit anhält und beim Nachlassen durch Umrühren mit einem Glasstab von Neuem erhalten wird.

Durch Versuche über das gemeinsame Destilliren nicht mischbarer Flüssigkeiten erhielten J. Pierre und E. Puchot (*Compt. rend.* 1871, 73, 599 u. 778; *J. B.* 1871, 39) folgende Ergebnisse: Bei der Destillation eines Gemenges von Wasser und Amylalkohol oder von Wasser und Butylalkohol bleibt die Siedetemperatur unverändert, bis nur noch eine der beiden Flüssigkeiten im Destillationsapparat zurückbleibt. Diese Siedetemperatur ist immer niedriger als diejenige der flüchtigeren Flüssigkeit; sie ist für Wasser-Amylalkohol 96°, für Wasser-Butylalkohol 90·5°. Für jedes Gemenge besteht ein constantes Verhältniß von übergehendem Wasser und Alkohol; es ist für Wasser-Amylalkohol 2 Vol. : 3 Vol., für Wasser-Butylalkohol 1 Vol. : 5 Vol. — Bei der Destillation eines ternären Gemenges von Wasser, Amyl- und Butylalkohol ist die Siedetemperatur nicht mehr constant, sondern sie wechselt mit dem Verhältniß der beiden Alkohole, ist aber stets niedriger als diejenige der flüchtigsten der drei Flüssigkeiten und liegt zwischen denjenigen der eben erwähnten binären Gemenge. Das Verhältniß des übergehenden Wassers zu den übergehenden Alkoholen ist auch nicht constant, sondern wächst mit der Temperatur, bleibt aber innerhalb der Grenzen der bei den oben erwähnten binären Gemenge beobachteten Volumverhältnisse, d. h. zwischen $^1/_5$ und $^2/_3$. — Bei der Destillation eines Gemenges von *Wasser* und *Valeriansäureamyläther* bleibt die Siedetemperatur constant 100°, d. h. 90° unter der Siedetemperatur des Amylvalerianats. Die übergehenden Flüssigkeiten zeigen das constante Verhältniß von 13 Vol. Wasser : 7 Vol. Amylvalerianat, oder das Gewichtsverhältniß 13 : 6.

Beim gemeinsamen Sieden eines Gemenges von *Wasser* und *Butyljodid* lösen sich nach Is. Pierre (*Compt. rend.* 1872, 74, 224; *J. B.* 1872, 38) Tropfen des Butyljodids, welches in Folge seines größeren spec. Gewichts die untere Schicht bildet, von seiner Oberfläche ab, indem sie durch anhaftende Dampfblasen emporgezogen werden. Dieselben durchdringen das Wasser und fallen dann wieder zurück. Während das Butyljodid für sich bei 122·5° siedet, hat das Gemenge mit Wasser einen constanten Siedepunkt von 96° und in dem Destillat finden sich jederzeit auf 21 Vol. Wasser 79 Vol. Jodid, bis eine der beiden Flüssigkeiten vollständig überdestillirt ist.

Den Dampf, welchen mit Terpentinöl überlagertes Wasser beim Kochen liefert, fand Magnus (*Pogg.* 122, 408; *J. B.* 1861, 86) unter 100°, nämlich 97° warm. Auch nahm ein Thermometer, welches erwärmt in den Dampf gebracht wurde, welcher sich beim Kochen von mit Wasser überschichtetem Schwefelkohlenstoff entwickelt, eine Temperatur an, die um einige Grade niedriger als der Kochpunkt der Flüssigkeit ist.

Ueberhitzte Flüssigkeiten hören nach Berthelot (*Bull. soc. chim.* [2] 13, 315; *J. B.* 1870, 51) keineswegs auf zu destilliren, im Gegentheil ist

die *Destillation oft lebhafter* als während des Siedens. Destillirt man unter vermindertem Drucke z. B. Terpentinöl, so kann man die Destillation mit Vortheil beschleunigen durch vorsichtige Verminderung des Drucks nach Aufhören des Siedens. Viele Flüssigkeiten zeigen dasselbe Verhalten in der Luft: der Bromwasserstoffäther vom Siedpunkt 38·5° kann z. B. auf 51° erhitzt werden. Eine Erschütterung bringt solche Flüssigkeiten zum plötzlichen explosiven Sieden unter Sinken der Temperatur. Oft schwimmen auf solchen Flüssigkeiten zurückgefallene Tröpfchen derselben.

Das *Stoßen siedender Flüssigkeiten* beseitigt H. Müller (*Dingl. pol. J.* 194, 40; *J. B.* 1869, 67), wo die Einführung irgend einer fremdartigen Substanz in die zu destillirende Flüssigkeit nicht erwünscht ist, dadurch, daß er in den Kork des Retortentubulus eine zu einem langen Capillarrohr ausgezogene Glasröhre einsetzt, so daß dieselbe auf dem Boden des Gefäßes fest aufsitzt. Das obere Ende der Glasröhre ist mittels eines Kautschukrohres mit einem Kohlensäure- oder Wasserstoff-Entwickler oder mit einem mit Luft gefüllten Gasometer verbunden, so daß während des Destillationsprocesses eines von diesen Gasen in einem langsamen aber ununterbrochenen Strome durch die Flüssigkeit hindurchstreicht. Für gewöhnliche Zwecke hat es Müller indeß zweckdienlicher gefunden, in die zu destillirende Flüssigkeit ein kleines Stückchen Natriumamalgam oder, falls dieselbe sauer ist, ein Stückchen Natriumzinn zu bringen, deren Wirkung von einer während des Destillationsprocesses stattfindenden, zwar schwachen aber ununterbrochenen Entwicklung von Wasserstoffgas herrührt. So destillirten über 400 g Methylalkohol ruhig, ohne daß die Wirksamkeit eines Stückchens Natriumzinn von 0·060 g erschöpft wurde.

Zur *Bestimmung des Siedepunkts für jeden Druck unter einer Atmosphäre* hat Lothar Meyer (*Ann. Pharm.* 1873, 308; *J. B.* 1873, 32) einen Apparat ersonnen. Mittelst der Bunsen'schen Luftpumpe wird aus der Vorlage des luftdicht hergestellten Destillirapparats die Luft ausgepumpt und durch eine zwischen Destillirapparat und Pumpe eingeschaltete Vorrichtung bewirkt, daß, sobald der gewünschte Druck erzeugt ist, die Wirkung der Pumpe aufhört, aber sogleich wieder eintritt, sobald der Druck sich zu verändern beginnt. Die gläsernen Theile dieser im Original näher beschriebenen und abgebildeten Vorrichtung werden von H. Geissler in Bonn hergestellt und von Demselben auch das sie umhüllende und als Gestell dienende Schränkchen mit allem Zubehör geliefert. Die Ergebnisse der mit Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff angestellten Beobachtungen stimmen sehr nahe mit Regnault's Bestimmungen überein, wenn sie auch fast alle etwas niedrigere Siedepunkte geben, welchen Fehler L. Meyer als unseren gewöhnlichen Siedepunktsbestimmungen in Kolben mit verhältnißmäßig nicht sehr weiten, daher der Abkühlung stark ausgesetzten Aufsätzen eigenthümlich erklärt.

Zur *Bestimmung des Siedepunkts bei normalem Barometerstand* geht die übliche Reduction der bei irgend einem Barometerstand beobachteten Siedetemperatur auf 760 mm von der nicht immer zulässigen Voraussetzung aus, daß sich die Dampfspannung der untersuchten Flüssigkeiten mit zu- oder abnehmendem Druck in gleicher Weise ändert wie die Spannung des Wasserdampfs, wodurch bei großer Verschiedenheit des herrschenden Barometerstands von dem normalen ein erheblicher Fehler entstehen kann. H. Bunte (*Ann. Pharm.* 168, 139; *J. B.* 1873, 33) hat daher einen *Apparat* construirt, *wodurch der Luftdruck*, welcher niedriger ist als der normale, durch einen Wasserdruck *auf 760 mm ergänzt wird*. Derselbe besteht aus 3 Haupttheilen: 1) einem in gewöhnlicher Weise eingerichteten Destillationsapparat für Siedepunktsbestimmungen mit tubulirter Vorlage; 2) einer 5 bis 6 l fassenden Druckflasche von 20 cm Horizontaldurchmesser; 3) einem kreuzförmigen Wasserzuflußrohr, das mit einem Wasserbehälter oder der Wasserleitung in Verbindung steht.

Ueber die *Verdampfung von Flüssigkeiten* wie Aether und Schwefelkohlenstoff und insbesondere über die Diffusion der Dämpfe hat J. Stefan (*Wien. Akad. Ber.* 1873, 68, 385; *J. B.* 1873, 19) Versuche ausgeführt und dabei als Verdunstungsgefäße verhältnißmäßig enge Röhren

gewählt, um die bei flachen Gefäßen bedeutende Erniedrigung der Temperatur durch die rasche Verdampfung so viel als möglich zu vermeiden. Die Versuche über die *Verdampfung aus offenen in freier Luft aufgestellten Röhren* haben zu folgenden Gesetzen geführt. Die Geschwindigkeit der Verdampfung einer Flüssigkeit aus einer Röhre ist dem Abstande des Niveau's der Flüssigkeit vom offenen Ende umgekehrt proportional, wenn die Niveaudistanz etwa 10 mm übersteigt. Die Verdampfungsgeschwindigkeit ist unabhängig vom Durchmesser der Röhre, welcher zwischen 0·6 bis 6 mm schwankte. Die Verdampfungsgeschwindigkeit ist proportional dem Logarithmus eines Bruchs, dessen Zähler der Luftdruck und dessen Nenner der um das Maximum der Dampfspannung verminderte Luftdruck ist. Für den Fall, daß dieses Maximum gleich wird dem Luftdruck, wird nach dem neuen Gesetze die Verdampfungsgeschwindigkeit unendlich groß und bezeichnet das Gesetz damit einen neuen Vorgang, nämlich das Sieden der Flüssigkeit. Die theoretische von der mechanischen Gastheorie ausgehende Discussion der ausgeführten Versuche liefert ebenfalls die aufgeführten Gesetze. Die Gleichungen für die Bewegung des Dampfs durch die Luft sind dieselben wie die von Stefan (vergl. S. 251) einer früheren Abhandlung zur Berechnung der über die Diffusion der Gase angestellten Versuche für die Bewegung von Gasen durch einander abgeleiteten Gleichungen. — Stefan hat ferner eine zweite Art von Versuchen beschrieben, welche sich auf die *Verdampfung in geschlossenen Röhren* beziehen. Taucht man eine an einem Ende geschlossene Röhre mit dem anderen in Aether, so entwickeln sich fortwährend Blasen, anfangs rascher, später langsamer, und zwar befolgt diese Blasenentwicklung ein sehr einfaches Gesetz: Die Zeiten, in welchen sich auf einander folgend gleiche Anzahlen von Blasen entwickeln, verhalten sich wie die auf einander folgenden ungeraden Zahlen. Enthält die eingetauchte Röhre Wasserstoffgas statt Luft, so entwickelt sich dieselbe Anzahl von Blasen in einer 4mal kürzeren Zeit. Insofern die Anzahl der entwickelten Blasen ein Maaß für die Menge des gebildeten Dampfs bildet, folgt daraus, daß die Verdampfung des Aethers in Wasserstoffgas viermal rascher vor sich geht als unter gleichen Umständen in Luft. Dieses Ergebniß fand genügende Bestätigung bei Anwendung eines Apparats, welcher es gestattete, eine Flüssigkeit in jedem beliebigen Gase verdampfen zu lassen unter denselben Bedingungen, unter welchen die Verdampfung in der freien Luft vor sich geht, indem der Aether in einer Wasserstoffatmosphäre aus einem Röhrchen 3·7mal rascher verdunstete als in Luft. Ueber die Verdampfung in geschlossenen Röhren hat Stefan noch eine andere Art von Versuchen gemacht, welche sich auch zu absoluten Bestimmungen eignen. Taucht man eine mit einem Hahn versehene Röhre bei offenem Hahn in Aether und schließt darauf den Hahn, so sinkt das Niveau der Flüssigkeit in der Röhre unter das äußere und die Tiefen, bis zu welchen das innere Niveau in bestimmten Zeiten sinkt, verhalten sich wie die Quadratwurzeln aus diesen Zeiten, oder die in gegebenen Zeiten entwickelten Dampfmengen verhalten sich wie die Quadratwurzeln aus

diesen Zeiten. Dieses Gesetz stimmt mit dem über die Blasenentwicklung ausgesprochenen überein. Beide gelten jedoch nicht unbedingt für alle beliebigen Zeiten, sondern nur für den Beginn des Vorgangs. Man kann sie als genau annehmen, bis etwa halb so viel Dampf sich in der Röhre entwickelt hat, als sich überhaupt bis zur Sättigung entwickeln kann. Sie gelten, wie die Theorie dieser Versuche lehren wird, in aller Strenge für eine unendlich lange Röhre, und eine Abweichung wird so lange nicht merkbar, so lange der Partialdruck des am geschlossenen Ende der Röhre angelangten Dampfs innerhalb der Beobachtungsfehler liegt. — Eine theoretische Erörterung ergiebt, daß die Verdampfung einer Flüssigkeit in einem Gasgemenge eine Aenderung des Mischungsverhältnisses der Bestandtheile des letzteren zur Folge hat, derart daß immer das diffusiblere Gas in der Nähe der verdampfenden Flüssigkeit im relativen Ueberschusse gegen das andere sich befindet. Läßt man also eine Flüssigkeit in einer mit Knallgas gefüllten Röhre verdampfen, so wird der Wasserstoffgehalt des Gemenges in der Nähe der Flüssigkeit ein relativ größerer sein als in den anderen Theilen der Röhre. Da nun die Natur des Gases, in welchem eine Flüssigkeit verdampft, auf die Geschwindigkeit der Verdampfung von wesentlichem Einfluß ist, so dürfte man strenge genommen bei der Discussion der Versuche über die Verdampfung in Luft diese nicht als ein einfaches Gas betrachten. Aus dem geringen Unterschiede zwischen dem Verhalten des Stickstoffs und des Sauerstoffs folgt aber, daß man bei den Diffusionsprocessen die Luft wie ein einfaches Gas behandeln kann, ohne einen merklichen Fehler zu begehen.

Die *Verdampfung von Flüssigkeiten oberhalb ihres Siedepunkts* ist von D. GERNEZ (*Compt. rend.* 1874, 78, 1848) untersucht worden. Es zeigten sich nach sorgfältiger Reinigung der angewandten Glasröhren und nach Austreibung der aufgelösten Gase aus den zu überhitzenden Flüssigkeiten durch einen Strom von Dampfblasen bedeutende Siedeverzüge am Alkohol, Benzin, Chloroform, Chlorkohlenstoff, Wasser, Holzgeist, Schwefelkohlenstoff, Aether. Die 3 letzten ertrugen leicht eine Temperatur von 100° ohne bei gewöhnlichem Luftdruck zu sieden. Die Temperatur der verdampfenden überhitzten Flüssigkeit liegt im Allgemeinen unterhalb derjenigen des Heizbades. So war in einer Röhre von 15 mm Durchmesser die Temperatur von Schwefelkohlenstoff 55·5°, während die äußere beständig auf 60° erhalten wurde. Die Geschwindigkeit der Verdampfung ist constant, indem in gleichen Zeiten das Flüssigkeitsniveau um gleich viel sinkt. Dieselbe $\frac{h}{t}$, wobei h = Senkung und t = Zeit, nimmt aber rasch zu durch Verringerung des Röhrendurchmessers, wie folgende bei 100° ausgeführte Versuche an Holzgeist vom Siedepunkt 66·5° bei gewöhnlichem Luftdruck zeigen:

Röhrendurchmesser in mm:	15	5	3	2	1	0·35	0·2
Verdampfungsgeschwindigkeit $\frac{h}{t}$:	1	2·2	2·7	3·6	10	21·9	30.

Die Verdampfungsgeschwindigkeit ist besonders für weitere Röhren nicht streng proportional dem Ueberschuß der Maximalspannung bei der Flüssigkeitstemperatur über den Luftdruck.

Die *Dampfspannung des Quecksilbers* bei verschiedenen Tempe-

raturen hat Regnault (*Mémoires de l'académie* 1862, 26, 506 bis 526; *J. B.* 1860, 40) untersucht und aus den Beobachtungen eine Tabelle der Dampfspannungen zwischen 0° und 520° von zehn zu zehn Grad berechnet. Die äußerst niedrige Dampfspannung bei gewöhnlichen Lufttemperaturen macht es unnöthig, an den Barometerbeobachtungen oder bei Gasanalysen eine Berichtigung wegen der Spannung der Quecksilberdämpfe anzubringen:

Dampfspannung des Quecksilbers.

Temperatur des Luftthermometers.	Dampfspannung.	Temperatur des Luftthermometers.	Dampfspannung.	Temperatur des Luftthermometers.	Dampfspannung.
	mm.		mm.		mm.
0°	0·0200	160°	5·9002	320°	368·73
10	0·0268	170	8·0912	330	450·91
20	0·0372	180	11·00	340	548·35
30	0·0530	190	14·84	350	663·18
40	0·0767	200	19·90	360	797·74
50	0·1120	210	26·35	370	954·65
60	0·1643	220	34·70	380	1139·65
70	0·2410	230	45·35	390	1346·71
80	0·3528	240	58·82	400	1587·96
90	0·5142	250	75·75	420	2177·53
100	0·7455	260	96·73	440	2933·99
110	1·0734	270	123·01	460	3888·14
120	1·5341	280	155·17	480	5072·43
130	2·1752	290	194·46	500	6520·25
140	3·0592	300	242·15	520	8264·96
150	4·2664	310	299·69		

Die *Spannkräfte des gesättigten Wasserdampfs* für die Temperaturen von —32° bis 230° sind in nachstehender Tabelle enthalten, berechnet nach den Versuchen von V. Regnault (*Mémoires de l'académie* 1847, 21, 476 bis 633; die von Grad zu Grad zwischen —32° und 230° gegebene Tabelle 624 bis 626; eine von Zehntel zu Zehntel Grad zwischen —10 und 101° gegebene Tabelle 627 bis 633), mit welchen diejenigen von Magnus (*Pogg.* 61) übereinstimmen: (Siehe die Tabellen auf folgender Seite.)

Die *Dampfspannung* für die Anfangsglieder der Ameisensäurereihe, für Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure hat H. Landolt (*Academisches Programm*, Bonn 1868; *Ann. Pharm. Suppl.* 6, 129; *J. B.* 1868, 32) bei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Das von Dalton 1801 nach Versuchen über die Spannkraft der Dämpfe einer Anzahl von Flüssigkeiten behauptete Gesetz, daß allen Substanzen bei Temperaturen, welche eine gleiche Anzahl von Graden über oder unter dem Siedepunkt bei gewöhnlichem Atmosphärendruck liegen, eine übereinstimmende Dampfspannung zukomme, besitzt nach Versuchen von Regnault (*J. B.* 1862, 64 *aus Mém. de l'acad. t.* 26) und von Clausius (*Abhandl. über die mechan. Wärmetheorie* 1, 121; *Pogg.* 82, 276) keine allgemeine Giltigkeit. Doch war es für Körper von ähnlicher Natur und gleich-

Dampfspannung des Wassers.

t	Regnault.	t	Regnault.	t	Regnault.	t	Regnault.
	mm.		mm.		mm.		mm.
— 32°	0·320	+ 13°	11·162	+ 45°	71·391	+145°	3125·55
— 30	0·386	14	11·908	50	91·982	150	3581·23
— 25	0·605	15	12·699	55	117·478	155	4088·56
— 20	0·927	16	13·536	60	148·791	160	4651·62
— 15	1·400	17	14·421	65	186·945	165	5274·54
— 10	2·093	18	15·357	70	233·093	170	5961·66
— 5	3·113	19	16·346	75	288·517	175	6717·43
0	4·600	20	17·391	80	354·643	180	7546·39
+ 1	4·940	21	18·495	85	433·041	185	8453·23
2	5·302	22	19·659	90	525·450	190	9442·70
3	5·687	23	20·888	95	633·778	195	10519·63
4	6·097	24	22·184	100	760·000	200	11688·96
5	6·534	25	23·550	105	906·410	205	12955·66
6	6·998	26	24·988	110	1075·370	210	14324·80
7	7.492	27	26·505	115	1269·410	215	15801·33
8	8·017	28	28·101	120	1491·280	220	17390·36
9	8·574	29	29·782	125	1743·88	225	19097·04
10	9·165	30	31·548	130	2030·28	230	20926·40
11	9·792	35	41·827	135	2353·73		
12	10·457	40	54·906	140	2717·63		

Behufs *Feststellung* oder Controle *des Siedepunkts der Thermometer* folgt nachstehend das den gewöhnlichen Luftdruck in seinen Schwankungen umfassende Bruchstück der Regnault'schen Tabelle von Zehntel zu Zehntel Grad.

Siedepunkt des Wassers bei verschiedenem Luftdruck.

Siedetemperatur.	Barometerstand.	Siedetemperatur.	Barometerstand.
	mm.		mm.
98·6°	722·75	99·5°	746·50
98.7	725·35	99·6	749·18
98·8	727·96	99·7	751·87
98·9	730·58	99·8	754·57
99·0	733·21	99·9	757·28
99·1	735·85	100·0	760·00
99·2	738·50	100·1	762·73
99·3	741·16	100·2	765·46
99·4	743·83	100·3	768·20

artiger chemischer Constitution noch nicht erprobt. Aus den Versuchsergebnissen wurden zur Prüfung des Dalton'schen Gesetzes die einer Anzahl gleicher Spannungen zugehörigen Siedepunkte, die sog. entsprechenden Temperaturen, berechnet. Ist das Dalton'sche Gesetz richtig, so müssen die Unterschiede zwischen zwei entsprechenden Temperaturen

bei allen Flüssigkeiten gleich groß sein. Für folgende Tabelle sind alle über 100° liegende Temperaturen, um eine sichere Vergleichung zu ermöglichen, in Grade des Luftthermometers umgerechnet.

	Entsprechende Temperaturen für die Spannungen von:														
	1160 mm.	Δ 200 mm.	960 mm.	Δ 200 mm.	760 mm.	Δ 200 mm.	560 mm.	Δ 200 mm.	360 mm.	Δ 200 mm.	160 mm.	Δ 100 mm.	60 mm.	Δ 30 mm.	30 mm.
	°	°	°	°	°	°	°	°	°	°	°	°	°	°	°
Ameisensäure . .	—	—	—	—	99·9	9·8	90·1	13·1	77·0	21·5	55·5	22·4	33·1	14·0	19·1
Essigsäure . . .	132·4	6·1	126·3	7·5	118·8	9·4	109·4	13·2	96·2	23·0	73·2	25·6	47·6	16·9	30·7
Propionsäure . . .	152·0	5·7	146·3	7·1	139·2	9·0	130·2	12·7	117·5	22·5	95·0	26·2	68·8	17·7	51·1
Buttersäure . . .	174·5	6·1	168·4	7·6	160·8	9·7	151·1	13·7	137·4	25·2	112·2	29·9	82·3	20·9	61·4
Valeriansäure . .	187·7	6·3	181·4	7·7	173·7	10.1	163·6	14·8	148·8	26·1	122·7	31·7	91·1	22·2	68·9
Mittel von Δ .		6·1 ±0·3		7·5 ±0·3		9·6 ±0·5		13·5 ±1·0		23·7 ±2·3		27·2 ±4·6		18·3 ±4·1	

Vergleicht man bei den fünf Säuren die Differenzen Δ zwischen zwei entsprechenden Temperaturen, so zeigen die Zahlen bei niedrigen Spannungen bis zu 560 mm durchaus keine Uebereinstimmung, es werden dieselben vielmehr um so größer, je weiter man von der Ameisensäure an in der Reihe emporsteigt, je schwerer flüchtig also die Substanz wird. Das stetige Zunehmen der Differenzen tritt um so bestimmter hervor, je niedriger die Spannungen sind, welchen die entsprechenden Temperaturen angehören. Von der Gegend der Siedepunkte bei 760 mm an werden bei zunehmendem Druck die Differenzen übereinstimmender, und es scheint hier das Dalton'sche Gesetz sich zu bewähren, da man die Abweichungen ± 0·3° bis ± 0·5° als Versuchsfehler ansehen darf. Aus diesem Parallelismus der Spannkraftscurven der fünf Säuren in ihren höherem Druck entsprechenden Theilen läßt sich schließen, daß das Gesetz auch in Bezug auf die über 1160 mm liegenden Spannkräfte seine Gültigkeit bewahren werde. — Da also für die nämliche Druckänderung die Siedepunkte verschiedener homologer Substanzen innerhalb gewisser Spannungen sich um eine gleiche Anzahl Grade verschieben, so ist damit die Frage eigentlich schon entschieden. Ob die bei homologen Substanzen für das Increment CH^2 annähernd übereinstimmenden Differenzen der Siedepunkte bei 760 mm auch bei anderen Temperaturen gleichen Druckes hervortreten. Nachstehende Tabelle, welche die auf das Luftthermometer bezogenen Siedepunkte bei verschiedenem Druck in runden Zahlen, sowie die Differenzen für CH^2 enthält, gestattet eine nähere Beurtheilung der Grenzen, zwischen welchen die Regelmäßigkeiten noch erscheinen. (Siehe Tabelle folgender Seite.)

Nach den beiden aufgeführten Tabellen wird man also auch bei homologen Reihen die Hoffnung haben, aus den beobachteten Spannungen eines einzelnen Gliedes die ganzen Spannkraftscurven der übrigen berechnen zu können. Dagegen lassen sich wenigstens von der Spannung 560 mm an die Spannungen der Säuren gegenseitig ableiten, und ohne Zweifel wird dieß auch bei den Gliedern anderer homologer Reihen sich erreichen lassen.

	Siedepunkte für den Druck von:															
	1160	Δ CH^2	960	Δ CH^2	760	Δ CH^2	560	Δ CH^2	360	Δ CH^2	160	Δ CH^2	60	Δ CH^2	30	Δ CH^2
	°	°	°	°	°	°	°	°	°	°	°	°	°	°	°	°
Ameisensäure .	—		—		100		90		77		56		33		19	
		—		—		19		19		19		17		15		12
Essigsäure . .	132		126		119		109		96		73		48		31	
		20		20		20		21		21		22		21		20
Propionsäure .	152		146		139		130		117		95		69		51	
		23		22		22		21		20		17		13		10
Buttersäure . .	175		168		161		151		137		212		82		61	
		13		13		13		13		12		11		9		8
Valeriansäure .	188		181		174		164		149		123		91		69	

Gelegentlich dieser Untersuchungen fand LANDOLT für die *Veränderungen*, welche die *Siedepunkte* erleiden, wenn der Luftdruck von 760 mm um 1mm abweicht, die Werthe:

Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure	Buttersäure	Valeriansäure	Mittel
0·046°	0·044°	0·043°	0·041°	0·044°	0·043°.

In einer Mittheilung über eine einfache und praktische *Beziehung zwischen der Dampfspannung des Wassers und der Temperatur* findet J. G. DUPERRAY (*Compt. rend.* 1871, 72, 723; *J. B.* 1871, 41) die erstere oberhalb 1 Atm. nahezu proportional der vierten Potenz der letzteren, wobei als Temperatureinheit ein Intervall von 100° gewählt ist, also 100° durch 1, 230° durch 2·3 ausgedrückt werden. Dann ist auch der in Kilogrammen auf das Quadratcentimeter angegebene Druck in seinem Zahlenwerth nahezu übereinstimmend mit der vierten Potenz der Temperatur. So z. B. wäre der Druck bei 100° (bei 1) = 1 kg; bei 200° (bei 3) = 2^4 kg = 16 kg, während der wirkliche 15·892 kg = 15·380 Atm. beträgt.

Die *Spannkräfte der gesättigten Dämpfe von Flüssigkeiten* hat REGNAULT (*Mémoires de l'academie* 1862, 26, 335 bis 664; *J. B.* 1863, 64) für eine große Zahl weiterer Substanzen ebenfalls bestimmt und berechnet nach der Formel $\log F = a + b\alpha^t + \beta^t$, worin F die in mm Quecksilberhöhe ausgedrückte Spannkraft, t die Temperatur T des Dampfs ± einer gewissen Zahl. Die erste nachfolgende Tabelle gibt für die einzelnen untersuchten Substanzen die Werthe der Constanten an. α und β sind immer positiv und bei Angabe ihrer Logarithmen ist die bekannte Schreibweise z. B. $\log \beta\ \bar{1}{\cdot}9930493 = 0{\cdot}9940493-1$ angewendet. Da eine der Exponentialgrößen meist sehr klein ist, so sind auch weitere Formeln mit nur einer Exponentialgröße, also mit nur 3 Constanten, nämlich $\log F = a + b\alpha^t$ aufgestellt worden. Die zweite der nachfolgenden Tabellen giebt die Constanten dieser Formel für die verschiedenen Substanzen. Beide Formeln gelten für die Angaben des Luftthermometers. (Siehe Tabellen folgender Seite).

Da die Basen der Exponentialgrößen α und β ächte Brüche sind, so kann der allein von der Temp.-abhängige Theil $b\alpha^t + c\beta^t$ nicht bis in's Unendliche wachsen. Es geht also aus diesen Formeln hervor, daß die Spannkraft irgend eines Dampfes nicht in's Unendliche mit der Temperatur zunimmt, sondern gegen eine gewisse Grenze convergirt. Die Ausnahme, welche in dieser Hinsicht der Aether zu machen scheine, erklärt REGNAULT aus einer Aenderung, welche der Aether mit der Zeit erleide. Außerdem könne man die Constanten der Formel so abändern, daß a = 5·5111670, b = −3·0926501, c = −0·5802977, $\log \alpha = \bar{1}{\cdot}9978164$ und $\log \beta - \bar{1}{\cdot}9943828$, t = T + 20°; die berechneten Spannkräfte stimmen dann immerhin noch sehr gut mit den beobachteten und zeigen keine größere Abweichungen von diesen als die Beobachtungen, welche

Spannkraft gesättigter Dämpfe für die Formel $\log F = a + b\alpha^t + c\beta^t$.

	a	b	c	log α	log β	t
Wasser	6·2640348	—4·9253268	—1·3796663	$\bar{1}$·9983438	$\bar{1}$·9940493	T + 20
Alkohol	5·4562028	—4·9809960	+0·0485397	$\bar{1}$·9970857	$\bar{1}$·9409485	T + 20
Aether	5·0286298	+0·0002284	—3·1906380	$\bar{1}$·0145775	$\bar{1}$·9968777	T + 20
Schwefelkohlenstoff	5·4011662	—3·4405663	—0·2857386	$\bar{1}$·9977628	$\bar{1}$·9911997	T + 20
Chloroform	5·2253893	—2·9531281	—0·0668673	$\bar{1}$·9674144	$\bar{1}$·9868176	T — 20
Benzol	5·1309348	—4·1408748	—0·3880000	$\bar{1}$·9974554	$\bar{1}$·9802079	T + 24
Chlorkohlenstoff	12·0962331	—9·1375180	—1·9674890	$\bar{1}$·9997120	$\bar{1}$·9949780	T + 20
Chloräthyl	5·3517889	—3·2622870	—0·0969484	$\bar{1}$·9972423	$\bar{1}$·9797147	T + 32
Bromäthyl	5·2894363	—3·4977248	—0·1214656	$\bar{1}$·9973769	$\bar{1}$·9823164	T + 24
Holzgeist	5·9051569	—4·5376050	—0·3666842	$\bar{1}$·9977329	$\bar{1}$·9891933	T + 14
Aethylenbromid	5·0188136	—5·2589812	+0·4162589	$\bar{1}$·9975516	$\bar{1}$·9712880	T + 28
Aceton	5·6092711	—3·1660222	—0·1479018	$\bar{1}$·9369193	$\bar{1}$·6827856	T — 22
Chlorsilicium	4·5959425	—3·3287708	0	$\bar{1}$·9965260		T + 26
Phosphorchlorür	4·7479108	—3·1683558	0	$\bar{1}$·6968895		T
Borchlorid	4·8139298	—2·7690345	+0·0120096	$\bar{1}$·9965575	$\bar{1}$·9770709	T + 27
Cyanchlorid	6·7987932	—4·5779773	—0·3863952	$\bar{1}$·9983200	$\bar{1}$·9762571	T + 30
Oxals. Methyl	5·0791019	—2·9973350	0	$\bar{1}$·9974606		T - 110
Terpentinöl	4·2647889	—4·6774900	+0·7286714	$\bar{1}$·9966890	$\bar{1}$·9868328	T
Quecksilber	5·6640459	—7·7449870	—0·3819711	$\bar{1}$·9987562	$\bar{1}$·9880938	T
Schwefel	5·1545031	—2·7445700	0	$\bar{1}$·9986684		T
Schweflige Säure	5·6663790	—3·0146890	—0·1465400	$\bar{1}$·9972989	$\bar{1}$·9872900	T + 28
Methyläther	5·2032543	—2·2577857	0	$\bar{1}$·9965861		T + 20
Chlormethyl	5·4884600	—2·7257704	0	$\bar{1}$·9969750		T + 30
Ammoniak	11·5043330	—7·4503520	—0·9499674	$\bar{1}$·9996014	$\bar{1}$·9939729	T + 22
Schwefelwasserstoff	5·5881602	—2·0718690	+0·0145224	$\bar{1}$·9966926	$\bar{1}$·9579740	T + 28
Kohlensäure	5·6771989	—2·2651888	+0·6888035	$\bar{1}$·9947089	$\bar{1}$·9910406	T + 26
Stickoxydul	9·2420206	—5·0562070	0	$\bar{1}$·9991451		T + 26

Spannkraft gesättigter Dämpfe für die Formel $\log F = a + b\alpha^t$.

	a	b	log α	t
Wasser	5·4233177	—5·4642763	$\bar{1}$·9972311	T + 20°
Alkohol	5·5431975	—5·0194510	$\bar{1}$·9972021	T + 20
Aether	5·1783777	—3·3401585	$\bar{1}$·9970503	T + 20
Schwefelkohlenstoff	5·0330157	—3·3581546	$\bar{1}$·9970960	T + 20
Chloroform	5·0888959	—2·8805020	$\bar{1}$·9971359	T — 20
Benzol	4·6766684	—4·0746084	$\bar{1}$·9965676	T + 24
Chlorkohlenstoff	4·9193542	—3·9281281	$\bar{1}$·9970602	T + 20
Chloräthyl	5·0708377	—3·0782842	$\bar{1}$·9967117	T + 32
Bromäthyl	5·0624175	—3·3921716	$\bar{1}$·9969523	T + 24
Jodäthyl	4·5800247	—2·7820651	$\bar{1}$·9966846	T — 8
Holzgeist	5·3214897	—4·3206220	$\bar{1}$·9969288	T + 14
Aethylenbromid	5·5784750	—5·4023837	$\bar{1}$·9981344	T + 28
Aceton	5·1516936	—2·8563465	$\bar{1}$·9971210	T — 22
Chlorsilicium	4·5959425	—3·3287708	$\bar{1}$·9965260	T + 26
Phosphorchlorür	4·7479108	—3·1683558	$\bar{1}$·9668895	T
Borchlorid	4·8499449	—2·7930400	$\bar{1}$·9966440	T + 27
Cyanchlorid	4·6723407	—2·8379200	$\bar{1}$·9954023	T + 30
Oxals. Methyl	5·0794019	—2·9973350	$\bar{1}$·9974606	T — 110
Terpentinöl	6·1736369	—5·8576666	$\bar{1}$·9984296	T
Quecksilber	6·0617954	—7·7607654	$\bar{1}$·9989249	T
Schwefel	5·1545031	—2·7445700	$\bar{1}$·9986684	T
Schweflige Säure	5·2802250	—2·7750750	$\bar{1}$·9965172	T + 28
Methyläther	5·2032543	—2·2577857	$\bar{1}$·9965861	T + 20
Chlormethyl	5·4884600	—2·7257704	$\bar{1}$·9969750	T + 30
Ammoniak	5·7164879	—2·6124790	$\bar{1}$·9967812	T + 22
Schwefelwasserstoff	5·6672296	—2·1364154	$\bar{1}$·9968989	T + 28
Kohlensäure	6·1737956	—2·0726820	$\bar{1}$·9971003	T + 26
Stickoxydul	9·2420206	—5·0562070	$\bar{1}$·9991451	T + 26

mit Aether verschiedener Bereitung angestellt sind, unter einander verrathen. Dann aber ist auch beim Aether α ein ächter Bruch.

Zwei Formeln, welche die *Spannkraft eines gesättigten Dampfs als Function der Temperatur* ausdrücken in Uebereinstimmung mit den Versuchswerthen von Regnault (vergl. S. 580) lehrt L. Saint-Loup (*Ann. chim. phys.* 1872 [4] 27, 211 bis 227; *J. B.* 1872, 45) kennen, nämlich die logarithmische $p = C\left(1 - \frac{B}{T}\right)^n$ und die parabolische $\vartheta \log \omega = -m$. In der ersteren sind B, C, n für jeden Dampf besondere Constanten und $T = 273 + t$. In der ersteren ist m eine Constante, ϑ die von einem gewissen Anfangspunkt an gezählte Temperatur, ω die auf einen gewissen Druck bezogene Spannung; dieselbe schließt also ebenfalls 3 Constanten in sich.

Einen neuen Satz aus der Theorie der Dämpfe hat E. Herrmann (*Wien. akad. Ber.* [2. Abth.] 64, 623 bis 650; *J. B.* 1871, 41) vorgelegt, welcher allgemeine Gültigkeit zu haben scheine und insofern einigen Werth habe, als daraus eine sehr brauchbare *Interpolationsformel für die Spannkraft der gesättigten Dämpfe* hervorgehe, die nur 2 Constanten enthaltend, nur 2 Versuche erheische, um die Spannungsreihe des gesättigten Dampfs irgend einer Flüssigkeit innerhalb weiter Grenzen mit großer Genauigkeit angeben zu können. Ueberdieß enthalte dieser Satz ein einfaches Gesetz über das Verhältniß, in welchem die bei der Verdampfung erzeugte äußere Arbeit zur Verdampfungswärme steht, so daß der aufgestellte Satz als ein neues Gesetzüber den Zusammenhang der Spannkraft, Temperatur, Dichte und Verdampfungswärme der gesättigten Dämpfe aller Flüssigkeiten angesehen werden könne, von demselben Grad der Annäherung wie das Gay-Lussac-Mariotte'sche Gesetz für die sogenannten permanenten Gase. Der Satz lautet: „Die pro Einheit der Verdampfungswärme erzeugte äussere Arbeit ist eine lineare Function der Temperatur.“ Hiernach stehen ferner die äusseren Arbeiten der Verdampfungswärmeeinheit zweier Dampfarten bei gleicher Temperatur in constantem Verhältnisse und Herrmann wird auf die Beziehung geführt

$$p = \left(\frac{1 + \beta^1\tau}{1 + \alpha^1\tau}\right)^k,$$

worin p die Spannung des gesättigten Dampfes bei t^0, je nach Bedarf, in mm Quecksilbersäule oder in atm, bedeutet; $\tau = t - 100$; $\alpha^1 = \frac{1}{372{\cdot}85} = \frac{1}{a + 100}$; $\beta^1 = \frac{1}{303{\cdot}41} = \frac{1}{b + 100}$; $k = \frac{1}{AC(a - b)}$; dabei bezeichnet weiterhin A das Wärmeäquivalent der mechanischen Arbeitseinheit $= \frac{1}{423{\cdot}54}$; $\frac{1}{a}$ den Luftausdehnungscoëfficienten $= 0{\cdot}003665 = \frac{1}{272{\cdot}85}$; $b = 187{\cdot}12$ hat für alle Dämpfe denselben Werth; es ist zwar nicht gänzlich unabhängig von der Temperatur, kann aber mit eben so viel Recht wie a als constant angesehen werden; C hat für jede Dampfart einen anderen Werth. Herrmann erweist die Brauchbarkeit Seiner Formel durch den Vergleich mit Regnault's Versuchswerthen der Spannungen verschiedener gesättigter Dämpfe. Derselbe macht schließlich auf die gemäß den Regnault'schen Untersuchungen sich ergebende Regel aufmerksam, derzufolge die spec. Volume der gesättigten Dämpfe zweier Flüssigkeiten bei gleicher Spannkraft in nahezu constantem Verhältnisse stehen.

Ein die *Dichte gesättigter Dämpfe* anlangendes Versuchsergebniß von H. Herrmann ist gelegentlich S. 224 schon mitgetheilt worden.

Bezüglich der Uebereinstimmung der Dampfspannung eines Körpers in flüssiger Form mit derjenigen des nämlichen Körpers in fester Form bei gleicher Temperatur vgl. S. 384.

Bezüglich der *Spannkraft der Dämpfe in mit Gasen erfüllten Räu-*

men hatte DALTON (*Gilb.* 15) beobachtet, daß die Spannung der Dämpfe in mit Luft erfüllten Räumen derjenigen im Vacuum genau gleich ist, daß die Spannung des Gemenges aus Luft und Dampf gleich ist der Summe der Spannungen der Luft und des Dampfs, jede bei gleicher Temperatur für sich genommen. REGNAULT (*Mémoires de l'académie t. XXVI*, 679; *Ann. chim. phys.* [3] 15, 13; *Pogg.* 65; *J. B.* 1863, 70) hat dann gefunden, daß die Spannkraft der Dämpfe in den Gasen stets etwas kleiner war als im luftleeren Raum, wie folgende Zusammenstellung lehrt.

Spannungen des *Wasserdampfs* in Gasen.

Temperatur.	Spannung im Stickgas.	Spannung im Vacuum.	Unterschied.	Temperatur.	Spannung im Stickgas.	Spannung im Vacuum.	Unterschied.
0·00°	4·31mm	4·60mm	—0·29mm	5·27°	5·99mm	6·66mm	—0·67mm
0·00	4·43	4·60	—0·17	5·27	5·96	6·66	—0·70
0·00	4·44	4·60	—0·16	13·12	10·58	11·25	—0·67
16·49	13·29	13·96	—0·67	13·16	10·67	11·30	—0·63
16·50	13·36	13·98	—0·62	21·46	18·65	19·03	—0·38
15·71	11·64	13·29	—0·65	21·46	18·61	19·03	—0·42
15·75	12·72	13·33	—0·61	28·92	28·96	29·65	—0·69
12·87	10·26	11·07	—0·81	28·90	28·81	29·61	—0·80
12·89	10·35	11·08	—0·73	32·50	35·92	36·38	—0·46
8·56	7·67	8·33	—0·66	32·53	36·01	36·45	—0·44
8·59	7·74	8·34	—0·60				

Für *Aetherdämpfe* sind die Unterschiede sehr merklich:

Temperatur.	Unterschiede der Spannkräfte im leeren u. lufterfüllten Raum.
30·62°	20·9mm
30·97	13·4
26·52	6·5
22·83	4·4
20·05	4·2
14·29	3·3

Der Unterschied zwischen der Spannkraft des Aetherdampfs in Luft und im leeren Raum ist also absolut genommen größer als für die Wasserdämpfe, er nimmt mit der Spannkraft selbst zu. Die Versuche mit *Schwefelkohlenstoff* und mit *Benzol* führen zum selben Resultat. Die Unterschiede der Spannkräfte im leeren und im gaserfüllten Raume sind bei weniger flüchtigen Flüssigkeiten kleiner als bei solchen, die einen niederen Siedepunkt haben. — REGNAULT glaubt indeß nicht, daß die Versuche das DALTON'sche Gesetz widerlegen, sondern daß der Grund der Verringerung der Spannkraft in der Fähigkeit der Gefäßwände liege, Dampf an ihrer Oberfläche zu verdichten, verbunden mit der Verzögerung, welche die Bildung des Dampfs in mit Luft erfüllten Räumen erfährt. Nach Versuchen von HERWIG (*Pogg.* 137, 592) zeigt sich der Einfluß der Adhäsion des Dampfs an den Wänden auf die Spannkraft des Dampfs bei einigen Dämpfen auch dann, wenn die Dämpfe in einem fast luftleeren Raum erzeugt werden. Doch nahm der die Spannung verringernde Einfluß der Adhäsion mit steigender Temperatur beträchtlich ab.

Bezüglich der *Spannkraft der Dämpfe von Flüssigkeitsgemischen* war man lange der Meinung, daß die Spannung der gemischten Dämpfe gleich sei der Summe der Spannungen der einzelnen Dämpfe. Indeß hat MAGNUS (*Pogg.* 38, 481) gezeigt, daß dieselbe nur für solche Flüssigkeiten gültig ist, welche wie Wasser und Oel sich nicht mischen, sondern nur ein Gemenge bilden, daß dagegen für mischbare Flüssigkeiten die Spannkraft der Dämpfe bedeutend kleiner ist und mitunter selbst die

Spannkraft des Dampfs aus der flüchtigsten der beiden Flüssigkeiten nicht erreicht. Nach Versuchen von V. REGNAULT (*Mémoires de l'académie*, 1862, 26, 715 bis 749; *J. B.* 1863, 71), welche die Ergebnisse von Magnus bestätigen und erweitern, sind die Dampfspannungen von Gemengen zweier Flüssigkeiten, welche keine merkliche auflösende Wirkung auf einander üben, nahezu gleich der Summe der Spannungen, welche die Dämpfe der getrennten Flüssigkeiten bei derselben Temperatur zeigen. Untersucht wurden in dieser Hinsicht Gemenge von Wasser mit Schwefelkohlenstoff, von Wasser mit Chlorkohlenstoff CCl^4 und von Wasser mit Benzol. Folgende Tabelle giebt beispielsweise die beobachteten

Dampfspannungen eines Gemenges von Wasser und Schwefelkohlenstoff.

Temperatur.	Spannkraft der Dämpfe des Gemenges.	des Wassers.	des Schwefelkohlenstoffs.	Summe der Spannkraft des Wassers und des Schwefelkohlenstoffs.	Unterschied.
8·25°	196·81mm	8·48mm	189·2mm	197·7mm	0·9mm
12·07	225·93	10·51	216·7	227·2	1·3
18·85	299·52	16·20	285·2	301·4	1·9
26·87	412·28	26·32	388·7	415·0	2·7
14·10	247·43	11·99	236·0	248·0	0·6
22·43	347·17	20·17	328·5	348·7	1·5
38·35	634·60	50·26	584·9	635·2	0·6
33·80	498·74	34·96	464·8	499·8	1·1

Als *Gemenge zweier Flüssigkeiten*, die sich nach mehr oder weniger beträchtlichen Verhältnissen, aber nicht in unbegrenzten Mengen in einander lösen, ergab ein Gemisch aus gleichen Volumtheilen *Aether* und *Wasser* Dampfspannungen, welche diejenigen des Dampfs der flüchtigeren Flüssigkeit, des Aethers, kaum erreichen:

Temperatur.	Spannkraft der Dämpfe des Wassers.	des Aethers.	des Gemenges.
15·56°	13·16mm	361·4mm	362·95mm
20·40	17·83	440·0	440·32
26·73	26·09	563·6	562·79
33·08	27·58	711·6	710·02
27·99	28·08	590·0	589·38
24·21	25·30	510·0	510·08

Die *Dampfspannung von Mischungen zweier Flüssigkeiten*, welche sich gegenseitig in jedem Verhältnisse lösen, ist immer kleiner als diejenige der flüchtigeren und größer als diejenige der weniger flüchtigen Flüssigkeit, sie ist verschieden je nach dem Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandtheile. REGNAULT untersuchte drei Gemische von Schwefelkohlenstoff und Aether in verschiedenen Verhältnissen, zwei verschiedene Mischungen von Chlorkohlenstoff CCl^4 mit Schwefelkohlenstoff und ein Gemisch von Benzol mit Alkohol. Weiter bestimmte A. WÜLLNER (*Pogg.* 1866, 129, 353; *J. B.* 1866, 32) die Spannkraft der Dämpfe einiger Mischungen von Alkohol und Wasser und von Aether und Alkohol. Aus den vorerwähnten Versuchen kam WÜLLNER (*vergl. auch dessen Lehrb. der Experimentalphysik*, 1871, 3, 569) zu dem Resultat, daß bei den Gemischen von in allen Verhältnissen sich lösenden Flüssigkeiten die Spannung des Gemengdampfs zur Summe der Spannungen der Dämpfe der Bestandtheile in einem nahezu constanten Verhältnisse steht. Diese

Constanz ist vollständig, sobald die Gewichtsmengen, in welchen die Flüssigkeiten gemischt sind, nahezu gleich sind; bei starkem Ueberwiegen des einen Bestandtheils kann dieser Quotient mit steigender Temperatur etwas zunehmen oder abnehmen. Folgende Tabelle zeigt den Verlauf bei einigen *Alkohol-Wasser-Mischungen:*

Temperatur.	Spannung der Dämpfe des Gemisches							
	Wassers S^1	Alkohols S^2	1 Wass. 8 Alkoh. T^1	1 Wass. 1 Alkoh. T^2	1 Wass. 1/2 Alkoh. T^3	$\frac{T^1}{S^1+S^2}$	$\frac{T^2}{S^1+S^2}$	$\frac{T^3}{S^1+S^2}$
11·8°	10·32mm	29·75mm	28·00	23·90	21·00	0·699	0·597	0·520
20·5	17·93	49·05	46·08	39·26	35·41	0·686	0·587	0·528
30·4	32·27	84·10	79·25	68·76	62·00	0·681	0·591	0·533
40·0	54·90	137·00	130·16	116·75	103·25	0·677	0·599	0·530
50·5	94·31	225·00	216·78	189·86	173·98	0·677	0·595	0·545
60·3	151·25	354·68	342·35	300·75	277·38	0·676	0·594	0·547
70·0	234·12	543·10	526·25	463·55	376·45	0·677	0·595	0·541
80·4	360·49	824·86	800·76	705·67	642·81	0·675	0·595	0·542
81·7	380·63	873·81	849·07	747·73	760·00	0·677	0·596	0·544

Verdampfungswärme. Nach Versuchen von Regnault (*Mémoires de l'académie* 1847, 21, 271; *J. B.* 1847/48, 87; 1863, 74) über die *latente Wärme des Wasserdampfs* besitzt 1 Gewichtseinheit gesättigter Dampf von T° eine Wärmemenge $\lambda = 606{\cdot}5 + 0{\cdot}305\,t$ cal mehr als 1 Gewichtseinheit Wasser von 0°. Zieht man von dieser sogenannten *totalen Wärme* des Wasserdampfs von T° die Wärmemenge ab, welche 1 Gewichtseinheit Wasser von T° mehr enthält als 1 Gewichtseinheit Wasser von 0°, so erhält man die *latente Verdampfungswärme* des Wassers für t°. Regnault bestimmte für gesättigten Wasserdampf von der Temperatur t° und der entsprechenden Spannkraft E in Millimetern oder Atmosphären folgende Werthe für λ und L:

Verdampfungswärme des Wassers.

t	E		λ	L	t	E		λ	L
	mm	atm				mm	atm		
0°	4·60	0·006	606·5	606·5	150°	3581·23	4·712	652·2	500·7
50°	91·98	0·121	621·7	571·6	200°	11688·96	15·380	667·5	464·3
100°	760·00	1·000	637·0	536·5	230°	20926·40	27·535	676·6	441·9

Auch für die *Dämpfe anderer Substanzen* hat Regnault die *totale Wärme* X bestimmt, d. h. diejenige Wärmemenge, welche der gesättigte Dampf von t° ergibt bei der Verwandlung in Flüssigkeit von 0°. Drückt man diese totale Wärme durch die parabolische Formel $X = A + Bt + Ct^2$ aus, so ergeben sich für die nachbenannten Körper die beigeschriebenen Coëfficienten:

	A	B	C
Schwefelkohlenstoff .	90·0	0·1460	—0·0004123
Aether	94·00	0·45000	—0·00055556
Benzol	109·0	0·24429	—0·0001315
Chloroform	67·00	0·1375	—
Chlorkohlenstoff . .	52·00	0·14625	—0·000172
Aceton (nicht ganz rein)	140·5	0·36644	—0·000516

Der *Alkohol* zeigte Unregelmäßigkeiten, wie bei allen physikalischen Eigenschaften:

t	E	X	Unterschiede.	t	E	X	Unterschiede.
	mm	cal			mm	cal	
1°	12·70	236·5	7·9	80°	812·91	265·2	0·8
10	24·23	244·4	7·6	90	1189·30	266·0	1·3
20	44·46	252·0	6·0	100	1697·55	267·3	2·3
30	78·52	258·0	4·0	110	2367·64	269·6	2·9
40	133·69	262·0	2·0	120	3231·73	272·5	3·5
50	219·90	264·0	1·0	130	4323·00	276·0	4·5
60	350·21	265·0	0·2	140	5674·59	280·5	4·8
70	541·15	265·2	0·0	150	7318·40	285·3	

Für *Terpentinöl* { bei t = 92·2° oder E = 198·59 mm ist X = 109·402 cal.
„ t = 159·0° „ E = 758·29 mm „ X = 139·549 cal.

Für die *totale Verdampfungswärme* folgender Flüssigkeiten erhielt REGNAULT die beigeschriebenen Werthe für Dampf, der bei gewöhnlichem Luftdruck gesättigt ist:

Amylalkohol .	211·78	Brom	50·95
Terpentinöl . .	139·15	Zinnchlorid . .	46·84
Citronenöl . .	160·49	Arsenchlorür .	69·74
Petrolen . . .	194·87	Phosphorchlorür	67·24
Aethylchlorid .	97·70	Essigäther . .	154·49
Aethyljodid . .	58·95		

Die *latente Dampfwärme* verschiedener Körper für den Uebergang in Dampf bei der Siedetemperatur haben auch J. A. FAVRE und SILBERMANN (*Ann. Chim. Phys.* [3] 37, 461; *J. B.* 1853, 77) bestimmt:

Wasser	535·77 cal.
Kohlenwasserstoff CnH^2n aus Amylalkohol vom Siedepunkt 200 bis 210°	59·91
Kohlenwasserstoff „ „ „ „ „ 240 bis 260°	59·71
Holzgeist	263·86
Alkohol	208·82
Amylalkohol	121·37
Aethal	58·48
Aether	91·11
Essigsaures Aethyloxyd	105·80
Buttersaures Methyloxyd	87·33
Terpentinöl	68·73
Jod	23·95
Schweflige Säure	94·56

Diffusion von Flüssigkeiten.

Das in Folge der Bewegungszustände der Flüssigkeitsmoleküle unter Mitwirkung der Anziehungen der letzteren stattfindende und schon S. 472 näher geschilderte wechselseitige Ueberströmen zweier Flüssigkeiten, einer jeden in die Masse der anderen, wird als *Flüssigkeitsdiffusion* bezeichnet. Findet die Vermischung durch Diffusion durch eine trennende *Membran* hindurch statt, deren Anziehung zu den verschiedenen Flüssigkeiten und den etwa noch darin gelösten Körpern dann auch noch zur Mitwirkung kommt und die Bewegungserscheinungen complicirt (siehe unten S. 592), so nennt man die Strömung in derjenigen Richtung, in welcher die Flüssigkeitsmenge zunimmt, auch *Endosmose* und die Strömung in der entgegengesetzten Richtung *Exosmose.*

Die vor 1867 vorhandenen *Beobachtungen über Diffusion von Flüssigkeiten* hat E. VOIT (*Pogg.* 1867, 130, 227) übersichtlich besprochen und theilweise eingehender beurtheilt als Einleitung zu seinen eigenen in ihren Hauptergebnissen nachher mitzutheilenden Beobachtungen. Hieraus entlehnt sich großentheils folgender allgemeinerer Ueberblick:

Die Beobachtungen von GRAHAM (*Ann. Pharm.* 77, 56 und 129; 80, 197; *J. B.* 1850, 15; 1851, 7) sind nicht nur als die ersten, sondern auch als die einzigen zu bezeichnen, welche in umfassenderer Weise die Diffusion von Flüssigkeiten behandeln. Die Thatsache, daß eine Salzlösung mit einem Lösungsmittel übergossen sich der Schwere entgegen allmählich in demselben verbreitet, war schon vor GRAHAM allgemein bekannt. Letzterer machte aber zuerst darauf aufmerksam, daß die Geschwindigkeit der Verbreitung für verschiedene Lösungen sehr ungleich ist und erhielt aus seinen sehr umfangreichen Versuchen folgende bemerkenswerthe Resultate: In gleichen Zeiten treten aus einem mit einer Salzlösung gefüllten Gefäß in das umgebende destillirte Wasser Salzmengen über, welche proportional sind dem Gewicht des anfänglich in der Lösung enthaltenen Salzes. Nur für weniger concentrirte Lösungen sei dieses Gesetz richtig. — Eine Erhöhung der Temperatur vermehrt die Menge der diffundirenden Substanz beträchtlich. — Verschiedene Körper zeigen ein sehr ungleiches Diffusionsvermögen. Ein einfacher Zusammenhang zwischen dem Diffusionsvermögen und dem Atomgewicht oder dem spec. Gewicht der gelösten Substanz läßt sich nicht nachweisen. GRAHAM macht aber die Bemerkung, daß mehrere isomorphe Salze nahezu gleiche Diffusibilität besitzen und daß eine Beziehung zwischen dem Diffusionsvermögen und dem Siedepunkt bestehe. — Gemischte Salzlösungen, deren Salze sich nicht chemisch verbinden, diffundiren nicht völlig unabhängig von einander; die Ungleichheit in ihrem Diffusionsvermögen wird erhöht. — Doppelsalze können in Folge des ungleichen Diffusionsvermögens eine chemische Zersetzung durch Diffusion erfahren.

Die Methode, nach welcher GRAHAM seine Versuche angestellt hat, giebt, wie VOIT nachweist, kein richtiges Maaß für das Diffusionsvermögen der Substanzen. Es können die gefundenen Verhältnißzahlen nicht als genau angesehen werden, und noch weniger ist es möglich, Schlüsse über den Diffusionsvorgang aus den Versuchen zu ziehen. Man muß daher vollständig davon absehen, aus den GRAHAM'schen Versuchen Zahlenwerthe abzuleiten für die *Diffusionsconstanten*, d. h. diejenigen Mengen verschiedener Salze, welche beim Beharrungszustand in der Zeiteinheit durch die Einheit des Querschnitts fließen würden, wenn die Höhe des ganzen Diffusionsgefäßes gleich der Längeneinheit wäre und an seinen Enden der Concentrationsunterschied 1 stattfände.

Spätere vergleichende Versuche von GRAHAM (*Ann. Pharm.* 121, 1; *J. B.* 1861, 62) ergaben für die Diffusion von Chlornatrium unter gleichen Umständen in verschiedenen Gefäßen sehr nahe übereinstimmende Zahlen für die Mengen Salz, welche in derselben Zeit sich in dieselben Flüssigkeitsschichten erhoben hatten. Für verschiedene Substanzen wurde aber die Diffusionsgeschwindigkeit sehr verschieden gefunden. Bei je 10 g der verschiedenen Substanzen in je 100 cbcm der angewandten Lösungen gaben die Versuche unter sonst gleichen Umständen die folgenden annäherungsweise bestimmten relativen Zeiten gleicher Diffusion:

Chlorwasserstoffsäure	1	Rohrzucker . . .	7	Albumin	49
Chlornatrium . . .	2·33	Schwefels. Magnesia	7	Caramel	98.

Nach E. LENSSEN (*J. pr. Chem.* 1863, 85, 416; *J. B.* 1863, 97) wird die Diffusion von wässriger Salzsäure durch Zusatz von Chlornatrium beschleunigt, und die des Chlornatriums umgekehrt bei Anwesenheit von Salzsäure verzögert.

Es gebührt A. FICK (*Pogg.* 94, 59; *J. B.* 1855, 7) das Verdienst, durch eine theoretische Beobachtung einen Schritt weiter in der Erkenntniß gethan zu haben. Derselbe macht nämlich die sehr wahrscheinliche Annahme, daß in einem Zeitelement der Uebergang der Salzmenge aus einer Schicht in eine benachbarte proportional sei dem Flächeninhalt und der Concentrationsdifferenz beider Schichten. Die Richtigkeit dieser Hypothese sucht er zu zeigen durch die Bestimmung der Concentration, welche nach Eintritt des Beharrungszustands in den verschiedenen Höhen des Diffusionsgefäßes herrscht. Da aber kein Erkennungsmittel angegeben werden kann für den Eintritt des stationären Zustands und überdieß die Versuche nicht zahlreich genug sind, so muß die gemachte Annahme noch als unbewiesen betrachtet werden. Der Grad der Genauigkeit der für *Kochsalz* ermittelten Diffusionsconstante ist wegen der sehr dürftigen Angabe der Versuche nicht zu entscheiden. Nimmt man als Längeneinheit 1 cm, als Volumeinheit 1 cbcm, als Gewichtseinheit 1 g und als Zeiteinheit 1 Tag, so erhält man nach FICK's Versuchen durch Interpolation folgende Werthe der Diffusionsconstante:

Temperatur:	16°	17°	18°	19°	20°	21°
Diffusionsconstante:	0·888	0·934	0·978	1·000	1·017	1·033

Kurz nach dem Erscheinen von FICK's Abhandlung beschäftigte sich BEILSTEIN (*Ann. Pharm.* 99, 165; *J. B.* 1856, 13) ebenfalls mit der Dif-

fusion, bediente sich aber bei der Untersuchung einer anderen Methode als seine Vorgänger, indem er die Ungewißheit zu umgehen sucht, welche darüber herrschen muß, wann der Beharrungszustand eingetreten ist. Während Fick diesen Zustand nur nach einer langen Zeit erreichen kann, will Beilstein denselben dadurch hervorrufen, daß er die Lösung im Diffusionsgefäß durch Strömung immer auf gleicher Concentration erhält. Seine Methode entspricht aber keineswegs dieser Forderung, da es nach derselben nicht möglich ist, in dem ganzen Diffusionsgefäß eine constante Mischung zu erzielen. Es können daher die aus seinen Beobachtungen berechneten Verhältnißzahlen der Diffusionsconstanten nicht unbedeutend von der Wahrheit sich entfernen, und die Abweichungen von dem Gesetz, das Fick aufgestellt, sind vielleicht aus der Ungenauigkeit der Methode zu erklären. Aus den Beilstein'schen Versuchen leiten sich folgende Werthe der Diffusionsconstanten ab:

		Diffusionsconstanten.			Verhältnißzahlen der Diffusionsconstanten.
		Nach 1 Tag.	Nach 2 Tagen.	Mittelwerth.	
Chlorkalium	4-proc. Lösung	2·127	2·021	2·074	1·000
Salpeter	2 „ „	1·882	1·930		
„	4 „ „	1·986	1·950	1·891	0·912
„	10 „ „	1·803	1·796		
Chlornatrium	4 „ „	1·832	1·648	1·740	0·839
Kohlensaures Kali	4 „ „	1·622	1·453	1·537	0·741
Doppelt chromsaures Kali	2 „ „	1·495	1·487	1·529	0·733
„ „ „	4 „ „	1·569	1·527		
Schwefelsaures Kali	4 „ „	1·484	1·432	1·458	0·703
Kohlensaures Natron	4 „ „	1·211	1·018	1·115	0·537
Schwefelsaures Natron	4 „ „	1·146	1·047	1·094	0·527
„ „	8 „ „	1·136	1·047		
Schwefelsaure Magnesia	4 „ „	0·837	0·729	0·783	0·377
Schwefelsaures Kupferoxyd	4 „ „	0·762	0·646	0·704	0·339.

Eine größere Uebereinstimmung der nach den Beobachtungen Fick's und Beilstein's berechneten Diffusionsconstanten für Kochsalz läßt sich kaum erwarten, da in beiden Fällen die Dimensionen der Diffusionsgefäße nicht genau angegeben sind, und in letzterem Fall die Rechnung sich sogar nur auf die von Beilstein gegebene Zeichnung des Gefäßes und die Bemerkung sich gründet, daß es 5·5 g Wasser fasse.

Die Behauptung Beilstein's, es wachse der Uebergang einer Salzmenge aus einer Schicht in eine benachbarte rascher als die Concentrationsdifferenz, da bei einer Versuchsdauer von 2 Tagen sich die Diffusionsconstante immer geringer berechnet als bei einem eintägigen Versuche, ist nach Voit's Betrachtungen keineswegs durch die Versuche Beilstein's genügend gestützt, indem diese Behauptung durch des Letzteren Beobachtungen mit concentrirteren Lösungen nicht zu beweisen sei, so daß vielleicht der einzige Grund der Abweichungen durch die Form des Diffusionsgefäßes bedingt werde.

Da bis jetzt noch kein ausreichendes Mittel gefunden wurde, um die Diffusionsconstante aus Beobachtungen, welche im Beharrungszustand angestellt sind, zu berechnen, so ist die Abhandlung von Th. Simmler und H. Wild (*Pogg.* 100, 217) ein anerkennenswerther Fortschritt. Es wird in derselben darauf aufmerksam gemacht, daß es unter gewissen Bedingungen

möglich ist, die Berechnung der Constanten auch für einen nicht stationären Zustand anzustellen, indem gleichzeitig Methoden angegeben werden, nach welchen solche Beobachtungen anzustellen sind.

Die *freie Flüssigkeitsdiffusion*, d. h. die Flüssigkeitsdiffusion ohne Membranen ist untersucht worden von F. Hoppe-Seyler (*Medicinisch-chemische Untersuchungen*, erstes Heft, Berlin 1866, S. 1; *J. B.* 1866, 71) unter Anwendung von in Wasser löslichen mit Rotationsvermögen begabten Substanzen, um den Fortgang der Diffusion in übergeschichtetes Wasser durch optische Beobachtung verfolgen zu können. Die Versuche lieferten die folgenden allgemeinen Ergebnisse: Massenwirkungen finden bei der Diffusion nicht statt. Die Geschwindigkeit der Diffusionsbewegung eines gelösten Körpers hängt, wenn von der Cohäsion seiner Theilchen und seiner Affinität abgesehen wird, fast allein von dem Unterschied in der Zusammensetzung der zunächst an einander grenzenden Flüssigkeitsschichten ab. Die Diffusion des gelösten Körpers in die zunächst liegende reine Flüssigkeit erfolgt daher im Anfang schnell, später aber viel langsamer, so daß die völlige Ausgleichung zweier diffusibler Flüssigkeitsschichten von je 0·10 bis 0·15 Meter Höhe erst innerhalb mehrerer Monate oder selbst Jahre erreicht wird. *Rohrzucker* und *Harnzucker* diffundiren in Wasser mit nahezu gleicher, ziemlich großer Geschwindigkeit, Serumalbumin und Gummi dagegen so langsam, daß in den ersten Tagen keine Veränderung der angrenzenden Schichten zu beobachten ist; die später eintretende Trübung macht die Verfolgung des Versuchs unthunlich. Es betrugen z. B. bei Anwendung einer Lösung, welche in 100 cbcm 12 g trockenen Rohrzucker enthielt, die Höhen, bis zu welchen von der ursprünglichen Grenzebene der Gehalt von 0·5 Proc. Zucker in der Flüssigkeit vorgerückt war:

nach einer Diffusionsdauer von	2	3	4	6	13	17	Tagen
	21	26	31	41	56	60	mm.

Die größere Geschwindigkeit bei der endosmotischen Diffusion leitet Hoppe-Seyler davon ab, daß bei dieser die concentrirte Lösung sich über der verdünnten befindet.

Die Beobachtungen von Hoppe-Seyler sind nach E. Voit (*Pogg.* 130, 234 u. 422) derart ausgeführt, daß eine Berechnung nach der Fick'schen Hypothese nicht möglich ist, auch seien nur die Versuche an Rohrzuckerlösung ausreichend, um ein Bild des Diffusionsvorganges zu geben, welches mit dem aus nachbesprochenen eigenen Versuchen sich ergebenden vollkommen übereinstimme.

Ueber die *freie Diffusion von Flüssigkeiten* hat auch E. Voit (*Pogg.* 1867, 130, 227 bis 240 und 393 bis 423; *J. B.* 1867, 95) zahlreiche Beobachtungen an *Rohr-* und *Traubenzucker*lösungen angestellt. Die nach einer bestimmten Zeit eingetretene Concentration in verschiedenen Schichten der parallelepipedischen, aus planparallelen Glasplatten zusammengesetzten Diffusionsgefäße wurden durch ein Dubosque-Soleil'sches Saccharimeter ermittelt, das an den Schlitten eines Staudinger'schen Kathetometers angeschraubt war. Die Hauptergebnisse der Untersuchungen drücken sich in folgenden Sätzen aus: 1) die von Graham (*Ann. Pharm.* 77, 56 u. 129; 80, 197; *J. B.* 1850, 15; 1851, 7) gefundenen Verhältnißzahlen des Diffusionsvermögens verschiedener Substanzen können nicht ganz richtig sein, weil die Diffusionsproducte nicht propor-

tional den Diffusionsconstanten sind. 2) Diffusion erfolgt bei Rohr- und Traubenzucker innerhalb der Beobachtungsfehler dem Flächeninhalt, der Concentrationsdifferenz zweier benachbarter Schichten und der Zeit proportional. 3) Der Einfluß der Zähigkeit ist also jedenfalls so gering, daß den Versuchen eine größere Genauigkeit gegeben werden müßte, um denselben nachzuweisen. 4) Die Diffusionsconstante, d. h. die Salzmenge, welche beim Beharrungszustand in 1 Tag durch einen Querschnitt von 1 qcm fließen würde, wenn die Höhe des ganzen Diffusionsgefäßes 1 cm wäre und an seinen Enden der Concentrationsunterschied von 1 g stattfände, ist für Rohrzucker bei einer Temperatur von 14 bis 15° 0·3144 und für Traubenzucker bei derselben Temperatur 0·3180.

Die Diffusion von Salzen in gallertartige Substanzen und durch dieselben geht nach Graham (*Ann. Pharm.* 1862, 121, 1 bis 77; *J. B.* 1861, 69) fast mit derselben Geschwindigkeit vor sich wie in reines Wasser. Die Diffusion durch Gelose, eine in Ostindien aus Seepflanzen dargestellte und dort und in China zur Bereitung von Gallerten dienende Substanz (vergl. *J. B.* 1859, 563), sowie selbst durch Stärkmehlgallerte, coagulirtes Eiweiß, thierischen Schleim und gewisse Membranen, wie z. B. Pergamentpapier ist für verschiedene Salze, wie Chlorkalium und Chlornatrium, ebenso ungleich rasch wie bei der unmittelbaren Diffusion in Wasser. — Graham unterscheidet die diffusibeleren Substanzen, wie Salze, verschiedene unorganische und organische Säuren, Zucker, Alkohol u. a., welche der Mehrzahl nach krystallinisch auftreten können, als *Krystalloïde* von den sehr wenig diffusiblen, wie Kieselsäurehydrat, den löslichen Modificationen der Hydrate von Thonerde und analogen Metalloxyden, Stärkmehl, Dextrin, den Gummiarten, Caramel, Gerbsäure, Albumin, Leim, den vegetabilischen und animalischen Extractivsubstanzen, die er als *Colloïde* bezeichnet. Die Colloïde setzen nun der Diffusion von Krystalloïden kein Hinderniß entgegen, wohl aber der Diffusion von Colloïden. Es läßt sich daher die Scheidung von Krystalloïd- und Colloïdsubstanzen durch Diffusion bewerkstelligen unter Anwendung einer aus einer Colloïdsubstanz bestehenden Scheidewand, welche auf der anderen Seite mit Wasser in Berührung ist, das die durchgehenden Krystalloïde aufnimmt. Für solche als *Dialyse* bezeichnete Trennungen eignet sich am besten Pergamentpapier, welches den unteren Boden eines Gefäßes, des Dialysators, bildet. Nach den von Graham ausgeführten zahlreichen Bestimmungen der ungleich großen Mengen verschiedener Krystalloïdsubstanzen und der geringen Mengen von Colloïdsubstanzen, welche unter gleichen Umständen aus einem Dialysator durch das Pergamentpapier in das äußere Wasser übergingen, ergeben sich beispielsweise folgende Verhältnißzahlen, für welche die austretende Chlornatriummenge = 1 gesetzt ist:

Krystalloïde:		Colloïde:	
Chlornatrium	1	Arabisches Gummi	0·004
Rohrzucker	0·21	Galläpfelgerbsäure	0·030
Stärkmehlzucker	0·27	Caramel	0·005
Mannit	0·35		
Alkohol	0·48		

Urin gab bei 24stündiger Dialyse die darin enthaltenen Krystalloïdsubstanzen an das äußere Wasser so rein ab, daß bei dem Eindampfen des letzteren eine weiße Salzmasse blieb, aus welcher mittelst Alkohol *Harnstoff* in sehr reinem Zustande ausgezogen werden konnte. — Setzt man zu stark überschüssiger verdünnter Salzsäure eine Lösung von kiesels. Natron und bringt die Flüssigkeit auf einen Dialysator, so diffundirt im Verlauf einiger Tage alles Chlornatrium und alle freie Salzsäure in das äußere Wasser und im Dialysator bleibt eine reine Lösung von *Kieselsäure*. — Eine reine Lösung von Chloraluminium Al^2Cl^6 diffundirt aus dem Dialysator unzersetzt. Wird aber ein Ueberschuß von Thonerdehydrat in dem Chloraluminium gelöst und diese Lösung auf den Dialysator gebracht, so diffundirt nur das Chloraluminium und in dem Dialysator bleibt eine Lösung von *Thonerde* mit wenig oder keiner Säure. Dasselbe Resultat wird durch die Dialyse einer Lösung von überschüssiger Thonerde in essigsaurer Thonerde erhalten. — Durch Dialyse einer Lösung von Eisenoxydhydrat in Eisenchlorid erhält man eine nicht ganz säurefreie Lösung von *Eisenoxyd* in Wasser; ebenso durch Dialyse von, durch wechselseitige Zersetzung dargestelltem, essigsaurem Eisenoxyd, in welch letzterem Falle Eisen diffundirt, aber vorzugsweise Essigsäure. — Eine Lösung von gefälltem gallertartigem *Zinnoxyd* in wässrigem Zinnchlorid hinterließ auf dem Dialysator reines Zinnoxydhydrat als durchscheinende in Wasser unlösliche gallertartige Masse. Bei der Dialyse einer Lösung von gefällter *Titansäure* in Salzsäure blieb unlösliches gallertartiges Titansäurehydrat. — Colloïdalsubstanzen sind ferner ein neutrales Berlinerblau, ein basisches Berlinerblau, eine Verbindung von Zucker mit Kupferoxyd, Verbindungen von Zucker mit Eisenoxyd und mit Uranoxyd. Gallertartiges Stärkmehl, in Wasser gelöster Thierleim und Fleischextract diffundiren nicht durch eine aus Colloïdsubstanzen bestehende Scheidewand, lassen aber Salze und andere beigemischte Krystalloïdsubstanzen weggehen. — *Arsenige Säure* und andere *Gifte* wie z. B. *Strychnin* gehen aus einer Masse, welche viel organische Substanz enthält, durch Dialyse in das äußere Wasser über, welches nach dem Concentriren die Anwendung der geeigneten Reagentien zuläßt.

Werden zwei sich mischende Flüssigkeiten durch eine *Membran* getrennt und äußert letztere, wie dieß im Allgemeinen der Fall sein wird, eine ungleiche Adhäsion gegen beide, so muß sich nothwendig das Verhältniß ändern, nach welchem die Mischung fortschreitet. Ein Raumtheil Wasser, das durch eine Blase zu einer Salzlösung übertritt, kann nicht durch einen gleichen Raumtheil Salzlösung ersetzt werden, wenn die Anziehung der Haut gegen das Salzwasser geringer ist als gegen reines Wasser; es muß eine stärkere Strömung des Wassers nach der Salzlösung hin und somit eine Volumzunahme auf Seiten der letzteren stattfinden. Zum Beweise, daß zwei eine poröse Substanz in ungleichem Verhältniß durchdringende Flüssigkeiten auch wirklich eine ungleiche Adhäsion zu dieser Substanz besitzen, hat LIEBIG (*Untersuchungen über einige Ursachen der Säftebewegung im thierischen Organismus*, Braunschweig 1848; *J. B.* 1847/48, 19) das Absorptionsvermögen der thierischen Haut gegen Wasser, Salzwasser, Weingeist und Knochenöl untersucht.

Thierische Haut 100 Gewichte.	Aufnahmszeit.	Volume und Zusammensetzung der aufgenommenen Flüssigkeit.
Trock. Ochsenblase.	24 St.	268 „ reines Wasser.
„	„	133 „ mit Kochsalz gesätt. Wasser (1·204 spec. Gew.).
„	„	38 „ Weingeist von 84 Proc.
„	„	17 „ Knochenöl.
„	48 St.	310 „ reines Wasser.
„	„	219 „ einer Mischung von 1/3 Wasser u. 2/3 Salzwasser.
„	„	235 „ „ „ „ 1/2 „ „ 1/2 „
„	„	288 „ „ „ „ 2/3 „ „ 1/3 „

Thierische Haut 100 Gewichte.	Aufnahms-zeit.	Volume und Zusammensetzung der aufgenommenen Flüssigkeit.
Trock. Ochsenblase.	48 St.	60 „ einer Mischung von 1/2 Wasser und 1/2 Alkohol.
„	„	181 „ „ „ „ 2/3 „ „ 1/3 „
„	„	290 „ „ „ „ 3/4 „ „ 1/4 „
Trock. Schweineblase.	24 St.	356 „ reines Wasser.
„	„	159 „ mit Kochsalz gesättigtes Wasser.
„	„	14 „ Knochenöl.

Die thierische Haut besitzt eine nicht geringe elastische Kraft, mit der sie dem Anschwellen, während sie sich mit einer Flüssigkeit vollsaugt, zu widerstehen strebt. Die Ursache des Absorptionsvermögens, die Adhäsion der Haut zu einer Flüssigkeit, muß daher um so größer sein, je mehr sie davon aufzusaugen vermag. In der That schrumpft eine mit Wasser gesättigte thierische Haut zusammen durch das entstehende Uebergewicht der elastischen Kraft, wenn durch Aufnahme von Salz oder Alkohol ihr Wassergehalt ein Gemische von geringerer Absorptionsfähigkeit bildet. — Bedeckt man ein Stück mit Oel getränkter Blase mit reinem Wasser, so tritt das Oel vollkommen aus und dafür ebensoviel Wasser ein, wie wenn vorher kein Oel vorhanden gewesen wäre. — Wird ein vorher mit Salzwasser gesättigtes Stück Blase mit reinem Wasser bedeckt, so tritt Salzwasser auf der andern Seite in Tropfenform aus, und wahrscheinlich würde bald alles Salz wie vorher das Oel ausgetrieben werden, und die Poren der Haut würden sich mit reinem Wasser ausfüllen, wenn nicht in diesem Falle durch die Fähigkeit der beiden Flüssigkeiten sich zu mischen ein Theil des Salzes nach der Seite des Wassers gezogen würde. Hieraus ergibt sich nun als nothwendige Folge, daß die Haut, auf der einen Seite mit Salzwasser, auf der andern mit reinem Wasser in Berührung gebracht, zwar ein Gemische von beiden aufnehme, aber während des Fortschreitens der Mischung nach beiden Seiten hin verhältnißmäßig immer mehr Wasser als Salz enthalten muß. Wie sehr der Vorgang der Endosmose von den Beziehungen der porösen Wand zu den durch dieselbe getrennten Flüssigkeiten abhängt, zeigt auch recht auffallend die bekannte Erscheinung, dass der dünnflüssige Alkohol durch thierische Haut in weit geringerem Verhältnisse zum Wasser als das Wasser zum Alkohol übergeht. Die Sache ist gerade umgekehrt, wenn man als poröse Scheidewand ein dünnes Collodiumblättchen gewählt hat. Die ungleiche anziehende Kraft des Stoffs der thierischen Gewebe gegen verschiedene Flüssigkeiten, zu deren Scheidewand er dient, wirkt gleichsam wie ein mechanischer Druck, der von der einen Seite stärker ist als von der andern.

Nach Versuchen von Harzer (*Arch. f. physiologische Heilkunde* 1856, 194; *J. B.* 1856, 11) ist es eine sehr schwierige Aufgabe, während des Vorgangs der Endosmose die bedingenden Einflüsse unverändert zu erhalten und begreiflicherweise wird nur in diesem Falle das *endosmotische Aequivalent*, das Verhältniß der ausgetauschten Substanz- und Wassermengen, als beständige Größe auftreten können.

Weitere Untersuchungen über Endosmose von Vierordt (*Pogg.* 78, 519; *J. B.* 1847/48, 15), von Jolly (im Ausz. *Ann. Pharm.* 68, 1; *J. B.* 1847/48, 16), von C. Ludwig (im Ausz. *Pogg.* 78, 307; *J. B.* 1849, 9), von Buchheim (*Arch. f. physiol. Heilkunde* 12, 217; *J. B.* 1853, 4), von Lhermite (*Compt. rend.* 39, 1177; *J. B.* 1854, 5), von A. Fick (*Pogg.* 92, 333; *J. B.* 1854, 7; *Versuche über Endosmose*, Frankfurt a. M. 1857; *J. B.* 1857, 7) seien hier nur erwähnt, weil dieselben wohl in Folge

ungeeigneter Versuchsbedingungen zum Theil ganz widersprechende Ergebnisse lieferten und im Uebrigen als überholt betrachtet werden dürfen durch die Abhandlung C. ECKHARD's über den gegenwärtigen experimentellen Thatbestand der Lehre von der Hydrodiffusion durch thierische Membranen.

Die Untersuchung der *Flüssigkeitsdiffusion durch thierische Membranen* hat C. ECKHARD (*Pogg.* 128, 61; *J. B.* 1866, 73) zu folgenden allgemeinen Ergebnissen geführt: 1. Die Bestimmung des endosmotischen Aequivalents, des Verhältnisses zwischen dem *bei constantem Proceß*, also bei gleichbleibender Beschaffenheit der Versuchslösung durch die Membran gehenden Salz und Wasser, durch thierische Membranen ist bei passender Wahl der letzteren, als welche am besten der Herzbeutel der Kuh und des Ochsen dient, einer Schärfe und Uebereinstimmung fähig, wie sie in physikalischen Dingen verlangt wird. 2. Die *Größe des Aequivalents* ist von der *Temperatur unabhängig*, so lange durch letztere die Membran nicht geändert und die Anziehung zwischen den Bestandtheilen der Salzlösung nicht geändert wird. 3. Das Aequivalent einer Salzlösung ist wesentlich durch deren *Concentration* bedingt und nimmt im Allgemeinen mit derselben zu. Die Ursache davon ist, daß der Salzstrom fast proportional der Concentration, der Wasserstrom dagegen in stärkerem Maaße wächst. Dabei wird unter der Concentration der Quotient des lösenden Wassers in das gelöste Salz verstanden. 4. *Trockene Membranen* geben unter gleichen Umständen *höhere Aequivalente* als feuchte, was seinen Grund in dem verhältnißmäßig geringeren Salzstrom hat, den solche liefern, während ihr Wasserstrom dem der feuchten Membran sehr nahe kommt oder gleich ist. 5. Die *Größe des Aequivalentes* ist von der horizontalen oder senkrechten *Diffusionsrichtung unabhängig*, vorausgesetzt, daß kein besonderer Umstand, namentlich Unvollkommenheit in der gewählten Concentration, mit in die Versuche eingeführt wird. 6. Thierische Membranen, welche durch die Diffusionsflüssigkeiten nicht wesentlich verändert werden, liefern unter gleichen Umständen von der *Zeit unabhängige, in hohem Grade gleichmäßige Salz- und Wasserströme*, also *gleiche Aequivalente*. Davon macht nur die Zeit eine Ausnahme, welche die Membran nöthig hat, um von den Flüssigkeiten gleichmäßig durchdrungen zu werden. 7. Die *Diffusionsgeschwindigkeit* ist gleich dem Aequivalent ebensowohl von der *Diffusionsrichtung unabhängig*. 8. Mit der Zunahme der Temperatur wächst die Diffusionsgeschwindigkeit nach dem Gesetze: $y = \alpha + \beta t + \gamma t^2$. 9. *Aequivalent* und *Diffusionsgeschwindigkeit* sind abhängig von der Natur der Salzlösungen. Um den Diffusionswerth verschiedener Substanzen mit einander zu vergleichen, bedarf es einer Angabe über das Verhältniß ihrer Aequivalente und der Geschwindigkeit eines der beiden Ströme. Diese Größen müssen aus einer Anzahl von Versuchen als Mittelwerthe abgeleitet werden, in denen bei gleicher Temperatur stets gleiche Salzmengen, aber in verschiedener Concentration, in Anwendung kommen, da Anzeichen vorhanden sind, daß sich die fraglichen Werthe mit den Concentrationen ändern. 10. Die Größe des Salzstromes ist vom *Drucke* innerhalb ziemlich weiter Grenzen *unabhängig*; sehr hohe Drucke vermindern die endosmotischen Strömungen, wahrscheinlich aber existirt kein Druck, der sie gänzlich aufzuheben vermag.

Als endosmotisches Aequivalent des *Chlornatriums* bei Anwendung gesättigter Lösungen fand ECKHARD für den frischen feuchten Kalbsherzbeutel bei den vielen von ihm angestellten Versuchen die Zahlen 2·8 bis 3·1 und für denjenigen vom Ochsen 3·0 bis 3·3. Die frischen Herzbeutel wurden einige Stunden hindurch bei niederer Temperatur in destillirtem Wasser unter mehrmaligem Wechsel des letzteren ausgewässert. Selbst wenn zwischen den aufeinander folgenden Versuchen die Membran längere Zeit in Wasser, nur bei niedriger Temperatur, damit keine Fäulniß eintrete, aufbewahrt wurde, ergab sich immer noch eine sehr befriedigende Uebereinstimmung der Werthe, die sich stets noch auf die erste Decimale erstreckte. Verschiedene Stücke desselben Herzbeutels, oder solche von verschiedenen Individuen, ergaben viel kleinere Unterschiede als sie erwartet worden waren.

Nach der gewonnenen Belehrung über das endosmotische Aequivalent des Kochsalzes hat E. E. HOFFMANN auf ECKHARD's Veranlassung in gleicher Weise für eine Anzahl von Salzen und anderen Körpern die Aequivalente bestimmt. Die betreffenden Versuche sind sämmtlich mit dem Herzbeutel des Ochsen angestellt und gelten nur für *concentrirte Lösungen* bei den bezüglichen Temperaturen. Man kann also daraus keinen Vergleich der endosmotischen Aequivalente der verschiedenen Körper entnehmen:

Substanz.	Endosmot. Aeq.	Temperatur.	Substanz.	Endosmot. Aeq.	Temperatur.
Salpeters. Baryt	0·39	12·5—20°	Kohlens. Natron + 10 H^2O	5·5	12·5—15°
Salpeters. Harnstoff	0·84	15 —16°	Schwefels. Natron	3·1	14 —17·5°
Jodkalium	1·1	12·5°	Rohrzucker	10·1	12·5—16°
Salpeters. Kali	1·2	14 —21°	Schwefels. Magnesia + H^2O	12·5	6 —15°
Harnstoff	2·0	15°	Na^2HPO^4	16·3	4 — 5°

Durch Umsetzung der Resultate GRAHAM's (vergl. S. 587) hat R. SACHSSE (*Chem. Centr.* 1874, 237) für die *Diffusion insbesondere der wasserfreien Salze* die Regel gefunden, daß mit dem Wachsen des Molekulargewichts die Anzahl der aus einer Salzlösung in das umgebende Wasser diffundirenden Moleküle fällt. Eine Ausnahme macht nur das essigs. Kali, von welchem verhältnißmäßig weniger diffundirt.

Die Exosmose entstammt nach BECQUEREL (*Compt. rend.* 1872, 75, 50; *J. B.* f. 1872, 29) zum Theil einer Filtration, welche durch den Druck der von der Endosmose herrührenden Erhebung des Niveau's der einen Flüssigkeit über dasjenige der anderen herrührt. Die Filtration ist aber wenig merklich bei Diffusionsversuchen mit Apparaten von großen Oberflächen, die den durch Endosmose entstehenden Flüssigkeitssäulen nur eine geringe Höhe gestatten.

Durch Versuche über die *gleichzeitige Diffusion* einiger Salze, welche sich nicht wechselseitig zersetzen, also die nämliche Base oder die nämliche Säure enthalten, konnte C. MARIGNAC (*Compt. rend.* 1874, 78, 1523) kein allgemeines Gesetz entdecken, welches diese Erscheinungen regelt oder eine Beziehung herstellt zwischen den relativen Coëfficienten der gleichzeitigen Diffusion der zwei Salze und ihren Diffusionscoëfficienten im getrennten Zustand. Bei gleichen Apparaten und dem nämlichen Concentrationsgrad ist immer der Mengenunterschied für die vereinigten Salze größer als für die getrennten Salze. Der Zuwachs dieses Unterschieds kommt vorwiegend von einer Verlangsamung der Diffusion des weniger diffusiblen Salzes. Das am meisten diffusible Salz erfährt im Allgemeinen keine beträchtliche Aenderung in der Diffusion, manchmal eine sehr kleine Vermehrung, häufiger eine Verminderung, aber stets in geringerem Grad als das weniger diffusible Salz. Bei Mischungen zweier Salze, welche fähig sind Doppelsalze zu bilden, erkennt man keinerlei Bestreben, sich wechselseitig in aequivalenten Mengen mit fort zu reißen. Wahrscheinlich

sind daher die Doppelsalze in Lösung nicht völlig gebildet (vergl. bezüglich eines hiermit übereinstimmenden Ergebnisses S. 536). Eine bemerkenswerthe Trennung eines Salzes in Säure und Base durch die Diffusion wurde bei keinem der angestellten Versuche beobachtet. Die sauren und die basischen Radicale der untersuchten Salze ordnen sich in folgende mit den mehr diffusiblen beginnende Reihen:

Negative Radicale:	Positive Radicale:
{Chlor.	Wasserstoff.
{Brom.	{Kalium.
{Jod.	{Ammonium.
Salpetersäure.	Silber.
{Chlorsäure.	Natrium.
{Ueberchlorsäure.	{Calcium.
{Uebermangansäure.	{Strontium.
Fluor.	{Baryum.
Chromsäure.	{Blei.
Schwefelsäure.	{Quecksilber.
Kohlensäure.	{Mangan.
	{Magnesium.
	{Zink.
	Kupfer.
	Aluminium.

Aus der unterdeß erschienenen ausführlichen Abhandlung von Marignac (*Arch. phys. nat.* 1874 [2], 50, 89 bis 122), welche auch die Einzelheiten der Versuche und die einzelnen Versuchswerthe gibt, ist die folgende gedrängte übersichtliche Zusammenstellung der gefundenen Zahlenwerthe entnommen. Dieselbe enthält die relativen Diffusionscoëfficienten, welche den Mischungen gleicher Gewichtstheile Salz bei verschiedener Verdünnung entsprechen, bezogen auf das zweitgenannte und verschiedenen Mischungen gemeinsame Salz als Einheit. Es ergibt sich aus denselben, daß die verschiedenen Säuren und die verschiedenen Basen die nämliche Reihenfolge der Diffusibilität in allen ihren Verbindungen behaupten. Der in einer besonderen Columne gegebene Mittelwerth der relativen Diffusionscoëfficienten für je 2·5 Salz auf 100 Wasser ist berechnet aus den Ergebnissen mit den Lösungen von 5·25, und 1·25 Salz auf 100 Wasser, um die in Folge der mitunter beträchtlichen Versuchsfehler stattfindenden Abweichungen der Einzelwerthe zu mindern. In der letzten Columne sind die Verhältnisse der Diffusionscoëfficienten der getrennt untersuchten einzelnen Salze gegeben nach den Bestimmungen von Marignac (M) oder Beilstein (B) oder Graham (G).

(Siehe nebenstehende Tabelle.

Relative Coëfficienten der gleichzeitigen Diffusion verschiedener Salze.

			Gehalt an jedem Salz auf 100 Wasser.						Mittel für	Verhältniss bei getrennter Diffusion.
			20	10	5	2·5	1·25	0·625	2·5	
KCl	:	K^2O,N^2O^5		1·314	1·215	1·119	1·081	1·067	1·14	1·054 B
KBr	:	"		1·339	1·212	1·130	1·091		1·14	
KJ	:	"		1·314	1·157	1·115	1·112		1·13	1·04 G
K^2O,Mn^2O^7	:	"				0·823	0·880		0·82	
KF	:	"		0·707	0·768	"	"		0·77 (?)	
K^2O,CrO^3	:	"			0·617	0·617	0·621		0·62	0·801 G
K^2O,SO^3	:	"			0·550	0·600	0·651	0·655	0·60	0·736 B
K^2O,CO^2	:	"		0·520	0·506	0·509	0·494		0·50	0·777 B
KCl	:	K^2O,CO^2			2·500	2·475	2·369		2·45	1·357 B
KBr	:	"			2·506	2·427	2·267		2·40	
KJ	:	"			2·544	2·299	2·267		2·37	
K^2O,Cl^2O^7	:	"						1·872 (1)		
K^2O,Cl^2O^5	:	"				1·825	1·862		1·82	1·288 G
K^2O,CrO^3	:	"			1·164	1·236	1·295		1·23	1·091 G
K^2O,SO^3	:	"			1·027	1·100	1·135		1·09	{ 0·948 B { 1·031 G
KCl	:	K^2O,SO^3			2·392	2·101	1·919	1·798	2·14	1·431 B
K^2O,Cl^2O^5	:	"			1·618	1·529	1·464		1·54	1·259 G
K^2O,Cl^2O^7	:	"						1·486 (1)		
NaCl	:	Na^2O,N^2O^5	1·416	1.236	1·156	1·105	1·068	1·055	1·11	1·050 G
Na^2O,SO^3	:	"			0·455	0·528	0·563	0·567	0·51	
Na^2O,SO^3	:	NaCl			0·366	0·426	0·458	0·465	0·42	{ 0·644 B { 0·590 M
N^2H^8O,N^2O^5	:	NH^4Cl	0·732	0·802	0·880	0·910	0·949		0·91	1·005 G
BaO,N^2O^5	:	$BaCl^2$			0·804	0·850	0·867	0·871	0·84	
MgO,SO^3	:	MgO,N^2O^5		0·270	0·307	0·347	0·375		0·34	
MgO,SO^3	:	$MgCl^2$		0·215	0·272	0·336	0·370		0·33	
KCl	:	NaCl	1·644	1·666	1·626	1·529	1·518	1·550	1·56	1·200 B
NH^4Cl	:	"	1·393	1·391	1·372	1·211	1·175		1·25	1·247 G
$CaCl^2$	:	"		0·622	0·654	0·643	0·669		0·65	
$BaCl^2$	:	"		0·668 (3)	0·654	0·653	0·658	0·679	0·65	{ 0·757 M { 0·837 G
$HgCl^2$	:	"			0·652	0·644	0·651		0 65	
$SrCl^2$	:	"	0.925	0·612	0·629	0·638	0·637		0·63	
$MgCl^2$	:	"		0·537	0·549	0·549	0·557		0·55	
HCl	:	KCl		6·493	5·208	3·891	3·389		4·16	
NH^4Cl	:	"	0·941	0·875	0·899	0·847	0·849		0·86	0·960 G
$BaCl^2$	:	"		0·401 (3)	0·406	0·411	0·428	0·453	0·41	{ 0·572 M { 0·672 G
H^2O,N^2O^5	:	K^2O,N^2O^5		5·208	4·149	3·649	3·390		3·78	
N^2H^8O,N^2O^5	:	"	1·170	1·055	1·000	0·988			1·00	
BaO,N^2O^5	:	"			0·415	0·441	0·468	0·466	0·44	
$K^2ON^2O^5$	:	Na^2O,N^2O^5	1·404	1·527	1·577	1·529	1·543	1·575	1·55	1·157 G
Ag^2O,N^2O^5	:	"		1·115	1·160	1·186	1·197		1·18	
CaO,N^2O^5	:	"	0·634	0·610	0·659	0·638	0·674		0·66	
PbO,N^2O^5	:	"	0·521	0·557	0·617	0·658	0·681		0·65	
MgO,N^2O^5	:	"	0·702	0·695	0·656	0·640	0·632		0·64	
H^2O,N^2O^5	:	"		0·587	0·620	0·630	0·666		0·64	
SaO,N^2O^5	:	"			0·589	0·625	0·672	0·682	0·63	
H^2O,SO^3	:	K^2O,SO^3		2·770	2·299	2·127	2·101		2·17	
N^2H^8O,SO^3	:	"			1·017	0·978	0·973		0·99	0·994 G
MgO,SO^3	:	"			0·375	0·394	0·386		0·39	0·382 M
$Al^2O^3,3SO^3$	:	"				0·337	0·285		0·31	
K^2O,SO^3	:	Na^2O,SO^3			1·473	1·466	1·437	1·400	1·46	1·301 B
MnO,SO^3	:	"			0·506	0·499	0·533		0·52	
MgO,SO^3	:	"			0·487	0·507	0·531		0·51	{ 0·718 B { 0·523 M
ZnO,SO^3	:	"			0·482	0·509	0·492		0·49	
CuO,SO^3	:	"			0·425	0·441	0·475		0·45	0·640 B
ZnO,SO^3	:	MgO,SO^3			0·871	0·857	0·801		0·84	1·023 G
MgO,SO^3	:	MnO,SO^3			0·978	0·960	0·971		0·97	

(1) Lösung zu 0·9 auf 100.
(2) " " 11 " "
(3) " " 11·4 " "

Capillarität, Ausfluss und Ausbreitung von Flüssigkeiten.

Innerhalb einer Flüssigkeitsmasse sind die auf ein Theilchen derselben ausgeübten Molekularwirkungen nach allen Richtungen hin gleich stark. Anders liegen die Verhältnisse für ein Flüssigkeitstheilchen der Grenzfläche selbst oder in einem unterhalb der Wirkungsweite der Molekularanziehungen bleibenden Abstand von derselben. Außerdem kommen für die Grenzflächen von Flüssigkeiten noch die Anziehungen zu den berührenden Körpern, wie z. B. zu den Gefäßwänden in Betracht. Die mannigfachen Aeußerungen dieses verschiedenen Verhaltens der Flüssigkeitstheilchen an der Grenzfläche faßt man unter dem Namen der *Capillarerscheinungen* zusammen, weil eine der auffallendsten Erscheinungen darin besteht, daß in engen Röhren eine die Wände benetzende Flüssigkeit mit concaver Oberfläche höher, und eine die Röhre nicht benetzende Flüssigkeit mit convexer Oberfläche niedriger steht, als in einem mit der Röhre communicirenden weiten Gefäß und dieser Niveauunterschied wegen seiner umgekehrten Proportionalität mit dem Durchmesser der Röhren bei Capillarröhren am stärksten hervortritt.

Auf Capillarität beruht z. B. die aufsaugende Wirkung des Fließpapiers, des gebrannten Thons, der Schwämme, der Dochte und anderer poröser Substanzen.

Bezüglich der *Spannung von Flüssigkeitsoberflächen* und *flüssiger Lamellen* zieht J. Plateau (*Pogg.* 141, 44; *J. B.* 1870, 38) aus der Gesammtheit der vorliegenden Arbeiten verschiedener Forscher folgende Resultate: 1) Die Spannung existirt wirklich in der ganzen Oberfläche der Flüssigkeit und folglich in jeder flüssigen Lamelle. 2) Diese Spannung ist unabhängig von der Krümmung der Oberfläche oder der Lamelle, sie ist gleich in der ganzen Erstreckung einer selben Oberfläche oder einer selben Lamelle, ist auch gleich in jedem Punkt, in allen tangentiellen Richtungen. 3) Sie ist unabhängig von der Dicke der Lamellen, wenigstens so lange diese Dicke nicht geringer ist als das Doppelte des Radius der molekularen Attraction. 4) Sie ist verschieden nach der Natur der Flüssigkeit. 5) Bei einer selben Flüssigkeit ändert sie sich in umgekehrtem Sinn mit der Temperatur, allein bei gewöhnlichen Temperaturen ändert sie sich wenig. 6) Zur Messung dieser Spannung gibt es eine große Zahl von Verfahrungsarten. — Durch verschiedenartige von ihm ausgeführte Versuche hält Plateau folgenden Satz für festgestellt: Die oberflächliche Schicht der Flüssigkeit besitzt eine eigene Zähigkeit, unabhängig von der Zähigkeit des Inneren der Masse; bei gewissen Flüssigkeiten ist diese oberflächliche Zähigkeit stärker, oft viel stärker als die innere, wie beim Wasser und vor Allem bei der Saponinlösung; bei anderen Flüssigkeiten ist sie dagegen schwächer, und oft auch viel schwächer als die innere Zähigkeit, wie beim Terpentinöl, Alkohol u. s. w. Nach Plateau ist ferner bei der leichten Entwicklung großer Lamellen und dem Bestehen

derselben die Rolle der Cohäsion ebenso secundär wie die der inneren Zähigkeit.

Ueber die *Wirkungssphäre der Molekularkräfte der Capillarität* hat G. QUINCKE (*Pogg.* 137, 402; *J. B.* 1869, 29) Untersuchungen angestellt, wonach der Wirkungsradius wenn auch eine geringe so doch merkliche Größe, nämlich von $\frac{1}{50000}$ mm besitzt. R. LÜDTGE (*Pogg.* 139, 620; *J. B.* 1870, 37) hält es durch die Resultate seiner Untersuchungen für erwiesen: 1) daß eine Lamelle schon gleich nach ihrem Entstehen eine Dicke hat, die kleiner ist als der doppelte Wirkungsradius der Molekularkräfte, daß also die Spannung einer Lamelle keine constante, sondern eine Function der Dicke ist; 2) daß die Spannung einer Lamelle zunimmt, wenn die Dicke abnimmt. Diesen zweiten Satz hat VAN DER MENSBRUGGHE (*Pogg.* 141, 608; *J. B.* 1870, 38) bei der Prüfung durch genaue Versuche nicht bestätigt gefunden, verschiedene dicke Lamellen zeigten nahezu dieselbe Spannung und bei einer Lamelle gehörte die größte Spannung den dünnsten Lamellenportionen nicht an.

Die mit steigender Temperatur abnehmende *Capillarerhebung verschiedener Flüssigkeiten* ist von C. BRUNNER (*Pogg.* 70, 481; *J. B.* 1847/48, 4) und von FRANKENHEIM (*Pogg.* 72, 178; *J. B.* 1847/48, 4) untersucht worden. Dieselbe ist durch nachstehende Formeln dargestellt, welche innerhalb der angeführten Temperaturgrenzen strenge Geltung haben, und deren erster Theilsatz die Höhe der Capillarsäule für eine cylindrische Röhre von 1 mm Radius und für die Temperatur von 0° bedeutet. Das Gewicht des Meniskus ist in der Weise eingerechnet, daß man dasselbe dem eines Flüssigkeits-Cylinders von 1/3 Radiushöhe gleichsetzte.

	Spec. Gew. bei 0°.	FRANKENHEIM. mm	BRUNNER. mm
Wasser	1·0000	15·336—0·02875t oder 15·336—0·02751t—0·000014t^2, zwischen —2·5°—93·4°	15·332—0·0286t, zw. 0°—82°
Aether	0·7370	5·400—0·0254t, zw. —6°— 35°	5·354—0·0280t, zw. 0°—35°
			7·461—0·0105t, zw. 15°—150°
Terpentinöl	0·8902	6·760—0·0167t, zw. 17°—137°	
Citronenöl	0·8880	7·23 —0·0174t, zw. 17°—125°	
Steinöl	0·8467	6·896—0·0151t, zw. 17°—128°	
Alkohol	0·8258	6·05 —0·0116t,—0·000051t^2, zwischen 0°—75°	
Weingeist	0·9274	6·41 —0·0120t, zw. — 2°— 70°	
Schwefelkohlenstoff	1·290	5·10 —0·0101t, zw. — 5°— 36°	
Essigsäure	1·0522	8·51 —0·0097t, zw. —13°—100°	
Chlorzinklösung	1·3638	10·06 —0·0220t, zw. 40°— 85°	
Schwefelsäure	1·840	8·40 —0·0153t—0·000094t^2, zwischen 12°—90°.	

Zur Berechnung der *Capillarsenkung des Quecksilbers* gibt FRANKENHEIM (*Pogg.* 75, 229; *J. B.* 1847/48, 12) die Gleichung H mm = 4·0 + 0·0053t, die jedoch nur für sehr trockenes Glas oder bei gewöhnlichem Zustande der Atmosphäre nur für höhere Temperaturen gilt, weil bei niedrigen die Adhäsion des Glases durch die Feuchtigkeit, womit es sich bedeckt, vermindert und die Capillarsenkung

vergrößert wird. So müßte bei 0° nach obiger Formel H = 4 werden; in der That findet man aber 4·50.

Im Widerspruch mit diesen Angaben von FRANKENHEIM hat sich aber QUINCKE (*Pogg.* 134, 360; *J. B.* 1868, 21) durch besondere Versuche überzeugt, daß die für Wasser und andere Flüssigkeiten nachgewiesene Zunahme der Capillaritätsconstanten mit sinkender Temperatur auch beim *Quecksilber* stattfindet.

Für die *Haarröhrchenerhebung einiger einfachen Flüssigkeiten und gesättigten Salzlösungen* gibt SIMON (*Ann. chim. phys.* [3] 32, 5; *J. B.* 1851, 2) folgende Verhältnißzahlen:

Wasser	1·000	Unterschwefelsäure	0·979
Chlorammonium	1·077	Salpetersäure	0·872
Salpeters. Kupferoxyd	1·012	Schwefelsäure	0·824
Schwefels. Kupferoxyd	1·007	Schwefelkohlenstoff	0·476
Schwefels. Kali	1·007	Holzgeist	0·359
Schwefels. Eisenoxydul	0·989	Schwefelaether	0·280

Die *Capillarität von Kalisalpeter- und Chlorammoniumlösungen* bei verschiedenen Concentrationen hat BULIGINSKY (*Pogg.* 134, 440; *J. B.* 1868, 22) unter besonderen Vorsichtsmaßregeln untersucht.

Flüssigkeit.	Salz in 100 Lösung.	Dichte bei 15° gegen Wasser bei 4°.	Capillarhöhe.	Temperatur.	Capillaritätsconstante.
Destillirtes Wasser		0·99918	100	15°	100
Kalisalpeterlösung I	4·630	1·0270	98·00	„	100·73
„ II	7·572	1·0465	96·69	„	101·27
„ III	10·405	1·0657	95·33	„	101·68
„ IV	13·218	1·0862	93·98	„	102·17
Chlorammoniumlösung I	5·247	1·0156	100·41	16·3	102·06
„ II	13·645	1·0406	100·97	16·2	105·16
„ III	20·449	1·0587	101·86	16·6	107·93
„ IV	25·242	1·0721	102·57	16·0	110·06

Bezeichnet G die Capillaritätsconstante für die Lösung, A diejenige für destillirtes Wasser, g die Gewichtsmenge des Salzes und p diejenige des Wasser in 1g Lösung, R eine aus den Beobachtungen für jedes Salz zu bestimmende Constante, welche für Kalisalpeter = 1·1628 und für Chlorammonium = 1·3895 zu setzen ist, so scheint die Formel $G = A (p + gk)$ ziemlich befriedigend den Zusammenhang zwischen den beobachteten Capillaritätsconstanten auszudrücken.

Ueber *Capillarität von Lösungen unorganischer Salze* hat C. A. VALSON (*Ann. Chim. Phys.* [4], 20, 361; *J. B.* 1870, 42) Untersuchungen angestellt. Die angewandten Lösungen enthielten sämmtlich in 1 l Wasser ein nach Grammen bemessenes Aequivalent des Salzes, damit beim Uebergang von einer Lösung zur andern die Aenderungen in den Capillarerhebungen nur von der Natur der gelösten Moleküle selbst abhängig seien. Bei einem Salz von der Formel Mm bezeichnet VALSON die Capillarwirkungen einerseits des metallischen Radicals M und andererseits des metalloïdischen Radicals m als die *Capillaritätsmoduln* und spricht bezüglich derselben

folgende Gesetze aus: 1) Der Capillaritätsmodul eines metallischen Radicals ist constant und unabhängig von dem damit verbundenen metalloïdischen Radical. 2) Der Capillaritätsmodul eines metalloïdischen Radicals ist constant und unabhängig von dem damit verbundenen metallischen Radical. 3) Aendern sich die beiden Radicale auf einmal, so ist der Gesammtmodul gleich der Summe der beiden Partialmoduln. — Folgende Tabelle, deren Angaben sich auf ein Rohr von 0·5 mm Durchmesser und eine Temperatur von 15° beziehen, gibt die beobachteten Versuchswerthe:

Capillaritätsmoduln.

Metallisches Radical.	Modul.	Metalloïdisches Radical.	Modul.
	mm.		mm.
Ammonium NH^4	0·0	Chlorüre Cl	0·0
Lithium Li	0·05	Carbonate $\frac{CO^3}{2}$	0·5
Natrium Na	1·2	Nitrate NO^3	1·0
Magnesium $\frac{Mg}{2}$	1·4	Dicarbonate $\frac{C^2O^6}{2}$	1·1
Calcium $\frac{Ca}{2}$	1·4	Sulfate $\frac{SO^4}{2}$	1·2
Kalium K	1·5	Sulfite $\frac{SO^3}{2}$	1·3
Mangan $\frac{Mn}{2}$	2·5	Hyposulfite $\frac{S^2O^3}{2}$	1·4
Eisen $\frac{Fe}{2}$	2·5	Bromüre Br	2·1
Zink $\frac{Zn}{2}$	2·7	Jodüre J	3·9
Kupfer $\frac{Cu}{2}$	2·9		
Strontium $\frac{Sr}{2}$	2·9		
Baryum $\frac{Ba}{2}$	3·9		
Cadmium $\frac{Cd}{2}$	4·3		
Silber Ag	5·5		
Blei $\frac{Pb}{2}$	5·9		
Thallium Tl	7·9		

Um z. B. die Steighöhe einer normalen Baryumnitratlösung aus der zu 60·9 mm bekannten des Chlorammoniums abzuleiten, hat man von letzterer Zahl abzuziehen 4·9, d. i. die Summe der Moduln der beiden Radicale des Baryumnitrats, und findet 56·0; der Versuch gibt 55·9.

Valson macht noch darauf aufmerksam, daß wie Chlorlithium und Chlorammonium ein größeres Lichtbrechungsvermögen besitzen als das Wasser, diese beiden Salze zugleich als die einzigen den Lösungen eine diejenige des Wassers übersteigende Capillarerhebung verleihen.

Ferner hat VALSON (*Compt. rend.* 74, 103; *J. B.* 1872, 18) eine ***Beziehung zwischen den Capillarwirkungen und Dichten von Salzlösungen*** gefunden. **Die nachverzeichneten Versuchsergebnisse beziehen sich auf Lösungen von je 1 Aeq. Salz in Grammen in 1 l Wasser; *E* bedeutet das Aequivalent der Metalle, *D* die Dichte der Lösungen, *H* die Capillarerhebung in demselben Rohr von 0·5 mm Durchmesser bei 15°, *D H* das Product der beiden letzteren.** Die Zusammenstellung ergibt unmittelbar die ungefähre Gleichheit der zwischen 61·5 und 62 betragenden Producte von Dichte und Capillarerhebungen der verschiedenen Salzlösungen, also gleiche gehobene Gewichte.

Capillarität und Dichte von Salzlösungen.

Metalle.	E	Chlorüre. H (mm.)	Chlorüre. D	Chlorüre. DH	Bromüre. H (mm.)	Bromüre. D	Bromüre. DH	Jodüre. H	Jodüre. D	Jodüre. DH	Sulfate. H	Sulfate. D	Sulfate. DH	Nitrate. H	Nitrate. D	Nitrate. DH
Lithium	7	60·8	1·023	62·1	58·6	1·058	61·9	56·8	1·087	61·7	59·6	1·043	62·1	59·8	1·036	61·9
Magnesium	12	59·7	1·035	61·8							58·5	1·055	61·7	58·6	1·048	61·4
Ammonium	18	60·9	1·015	61·8	58·7	1·050	61·6				59·7	1·035	61·8	59·9	1·028	61·6
Calcium	20	59·4	1·042	61·9	57·2	1·077	61·6	55·4	1·106	61·2				58·4	1·055	61·6
Natrium	23	59·7	1·040	62·1	57·5	1·075	61·8	55·7	1·104	61·5	58·5	1·060	62·0	58·7	1·053	61·8
Mangan	28	58·5	1·052	61·5							57·3	1·072	61·4	57·5	1·065	61·7
Zink	33	58·2	1·056	61·5							57·2	1·076	61·5			
Kalium	39	59·4	1·045	61·0	57·2	1·080	61·8	55·4	1·109	61·5	58·2	1·065	62·0	58·4	1·058	61·8
Strontium	44	57·9	1·070	61·9										56·9	1·083	61·6
Cadmium	56	57·2	1·078	61·8	55·0	1·113	61·2	53·2	1·142	60·7	56·0	1·098	61·5	56·2	1·091	61·7
Baryum	69	57·0	1·088	62·0										56·0	1·101	61·6
Blei	104													54·1	1·133	61·6
Silber	108													54·2	1·133	61·7

Ueber die von der Oberflächenspannung abhängige *Bildung von Flüssigkeitstropfen* hat E. DUCLAUX (*Ann. Chim. Phys.* [4] 21, 378; *J. B.* 1870, 32) Versuche ausgeführt mit einem kleinen Gefäß mit solcher Oeffnung, daß 5 cbcm Wasser bei 15° ausfließend 100 Tropfen bildeten. *Alkohol-Wasser-Gemische* gaben bei 15° folgende Resultate:

	Tropfenzahl.
Destillirtes Wasser	100
Alkohol von 0·25 Proc.	102
„ „ 0·5 „	103·5
„ „ 0·75 „	105·5
„ „ 1 Grad	107
„ „ 2 „	113
„ „ 3 „	118
„ „ 4 „	123
„ „ 5 „	127
„ „ 6 „	131
„ „ 7 „	134
„ „ 8 „	137·5
„ „ 9 „	141·5
„ „ 10 „	145
„ „ 11 „	148·5
„ „ 12 „	151·5
„ „ 13 „	154·5
„ „ 14 „	157
„ „ 15 „	160
„ „ 20 „	175·5
„ „ 30 „	204
„ „ 40 „	227·5
„ „ 50 „	242
„ „ 60 „	249·5
„ „ 70 „	254
„ „ 80 „	257
„ „ 90 „	259

Mit der Temperatur nehmen die Tropfenzahlen ab.

Läßt man Wasser anstatt in freie Luft bei Gegenwart von Alkoholdampf ausfließen, so vermehrt sich die Tropfenzahl sehr merklich und kann von 100 auf 110·5

gebracht werden. Die aufgefangene Flüssigkeit enthält jedoch nur sehr wenig Alkohol und demnach besteht die aus der Tropfenzahl sich ergebende Concentration nur für eine sehr dünne Oberflächenschicht, durch deren Widerstandsfähigkeit das Gewicht des Tropfens begrenzt ist.

Wie sich das Streben zur Bildung abgerundeter Flüssigkeitstropfen auch in allen Gefäßen zeigt, deren Wände von der Flüssigkeit nicht benetzt werden, so hat man auch die Bildung von Wassertropfen auf glühenden Metallen, die Erscheinung des Leidenfrost'schen *Tropfens*, auf eine durch die Hitze unter die Flüssigkeitscohäsion herabgedrückte Adhäsion und dadurch erfolgte Unbenetzbarkeit zurückgeführt. Indessen wird nach eingehenderen neueren Versuchen von E. Budde (*Pogg.* 1871, 142, 158; *J. B.* 1871, 19) und von R. Colley (*Pogg.* 1871, 143, 125; *J. B.* 1871, 20) der Leidenfrost'sche Tropfen als eine in einem gasförmigen Mittel so lange freischwebende Flüssigkeit betrachtet, als der unter ihr befindliche Dampf im Stande ist, den Druck der Atmosphäre plus dem Gewicht des Tropfens zu tragen.

Die *Capillaritätsconstanten geschmolzener Körper* hat G. Quincke (*Pogg.* 135, 621; 138, 141; *J. B.* 1868, 18; 1869, 33) nach zwei verschiedenen auf die Tropfenbildung sich gründenden Methoden bestimmt. Bezeichnet α die Capillaritätsconstante und σ das spec. Gewicht für den Schmelzpunkt, so nennt Quincke $a^2 = \frac{2\alpha}{\sigma}$ die *specifische Cohäsion* des geschmolzenen Körpers und kommt zu dem Gesetze, daß alle geschmolzenen Substanzen bei einer ihrem Schmelzpunkte naheliegenden Temperatur specifische Cohäsionen zeigen, die sich nahe wie die Zahlen 1, 2 u. s. w. verhalten. Geschmolzene Substanzen von ähnlicher chemischer Zusammensetzung haben dieselbe specifische Cohäsion a^2 bei einer Temperatur, die ihrem Schmelzpunkt möglichst nahe liegt. Wasser, kohlens. und schwefels. (wahrscheinlich auch phosphors.) Salze zeigen in geschmolzenem Zustande doppelt so große specifische Cohäsion wie Quecksilber; salpeters. Salze, Chlormetalle, Zuckerarten und Fette dieselbe; Brom- und Jodmetalle halb so große specifische Cohäsion wie Quecksilber. Von Metallen haben Blei, Wismuth, Antimon dieselbe specifische Cohäsion wie Quecksilber; Platin, Gold, Silber, Cadmium, Zinn, Kupfer doppelt so große; Zink (Eisen, Palladium) dreimal so große; Natrium sechsmal so große specifische Cohäsion als Quecksilber.

Ueber die einer jeden Flüssigkeit eigenthümliche *Geschwindigkeit des Aufstiegs in Capillarröhren*, die *Capillargeschwindigkeit*, hat C. Decharme (*Ann. chim. phys.* [4] 27, 228 bis 242; *J. B.* 1872, 16) Beobachtungen angestellt mit einer Röhre von 1 mm Durchmesser im Allgemeinen bei 0°. Für eine nämliche Neigung der Röhre stehen die Aufsteiggeschwindigkeiten verschiedener Flüssigkeiten nicht im Verhältniß der Gesammtlänge, welche die Flüssigkeitssäule erreichen muß; auch nicht im umgekehrten Verhältniß der Gesammtdauer des Aufstiegs, noch der Flüssigkeitsdichte, wie eine Zusammenstellung der in gleichen, nach Secunden zunehmenden Zeiten von verschiedenen Flüssigkeiten erreichten Höhen lehrt. Unter allen untersuchten wässrigen Lösungen besitzt diejenige des *Salmiaks* die größte Aufsteiggeschwindigkeit, welche mit dem Salzgehalt wächst und diejenige des Wassers um so mehr übertrifft, je höher die Temperatur ist. Nächst den Lösungen des Ammoniaksalzes ist diejenige des *Chlorlithiums* die einzige Flüssigkeit, welche eine größere Capillarerhebung als reines Wasser zeigt bei geringerer Geschwindigkeit, die zudem durch diejenige einer großen Zahl von Flüssigkeiten übertroffen wird. Die alkoholische Lösung des Ammoniaksalpeters ist unter gleichen Bedingungen weniger rasch als wasserfreier Alkohol, obwohl sie schließlich eine größere Höhe erreicht. Das Chlorlithium verlangsamt ebenfalls die Geschwindigkeit dieses Lösungsmittels, aber seine alkoholische Lösung erreicht auch durchaus nicht dieselbe schließliche Höhe wie reiner Alkohol. Für alle Flüssigkeiten wächst die Capillargeschwindigkeit mit der Temperatur, für das Wasser selbst in der

Nähe seines Dichtigkeitsmaximums; aber das Wachsthumsverhältniß ändert sich mit der Natur der Flüssigkeiten. Der nach einer Secunde durchlaufene Raum wächst mit dem Röhrendurchmesser. Die Geschwindigkeit wächst ferner mit der Neigung der Röhre. Mit fortschreitender Zeit verschwinden allmählich die Geschwindigkeitsunterschiede und zeigen sich hierauf auch im entgegengesetzten Sinn.

Die spontane aufsteigende Bewegung der Flüssigkeiten in Capillarröhren ist nach weiteren Erläuterungen DECHARME's grundverschieden von der von POISEUILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 7, 50; *J. B.* 1847/48, 139) und neuerdings auch von E. DUCLAUX (*Ann. Chim. Phys.* [4] 25, 433 bis 501; *J. B.* 1872, 15) untersuchten *Flüssigkeitsbewegung in Capillarräumen unter constantem Druck.* POISEUILLE hatte gezeigt, daß das in der Zeiteinheit durch eine Röhre vom Durchmesser D und der Länge L unter dem Druck H ausgeflossene Flüssigkeitsvolum Q innerhalb gewisser Grenzen dargestellt wird durch die Formel $Q = K \frac{HD^4}{L}$. Aber die seither für jede einzelne Flüssigkeit als eigenthümlich und constant angesehene Größe K erleidet nach DUCLAUX kleine Schwankungen um einen Mittelwerth, wenn man von einer capillaren Wand zu einer anderen übergeht. Man muß daher einen wirklichen Einfluß der Natur der Wand auf die Ausflußgeschwindigkeit zugestehen, welcher auf die Molekularwirkungen zwischen sich berührenden festen und flüssigen Körpern zurückzuführen ist. In Folge hiervon bildet sich bei dem Ausfluß durch Capillarröhren eine unbewegliche Flüssigkeitsschicht, deren Dichte von einer Substanz zur anderen wechselt und deren Zusammensetzung im Allgemeinen verschieden ist von derjenigen der übrigen Flüssigkeit.

Untersuchungen über den *Ausfluß von Flüssigkeiten in Capillarröhren*, welche senkrecht standen, so daß der Ausfluß allein durch das Flüssigkeitsgewicht erfolgte, und deren beide Enden in die Flüssigkeit tauchten, so daß jede Wirkung der Capillarität vermieden war, hat GUÉROUT (*Compt. rend.* 1873, 78, 351) angestellt. Bei dem *Wasser* war die Ausgabe unabhängig von der Länge der Röhre und direct proportional der vierten Potenz des Durchmessers. Es wurden dann an der nämlichen Röhre nach und nach Diaphragmen mit verschieden großen Oeffnungen angebracht und in den verschiedenen Fällen die mittlere Ausflußgeschwindigkeit bestimmt durch Division der in der Zeiteinheit ausgeflossenen Flüssigkeitsmenge durch die Fläche der Oeffnung:

Durchmesser des Rohrs = 1·08 mm.

Durchmesser der Oeffnung	1·08	0·80	0·72	0·67	0·59	0·54	0·5[illegible]
Abstand der Röhrenwand von dem Umfang der Oeffnung	0·00	0·14	0·18	0·205	0·245	0·27	0·2[illegible]
Mittlere Geschwindigkeit in der Secunde	302·0	464·0	512·0	596·00	690·00	744·0	827·0[illegible]

Es sind also die Geschwindigkeiten bei den von der Wand mehr entfernten Oeffnungen viel größer als diejenigen bei Diaphragmen mit großer Oeffnung. GUÉROUT (*Compt. rend.* 1873, 79, 1201) hat ferner den *Einfluß der Temperatur* auf den Coëfficienten des capillaren Ausflusses untersucht. Die für Wasser gefundenen Werthe der nachstehenden Tabelle geben die in 1 Sec. ausgeflossene Anzahl von Cubikmillimetern an:

Temperatur des Wassers.	Ausflußcoëfficient.
10	3045
11	3110
12	3190
13	3270
14	3350
15	3440
16	3525
17	3615
18	3703
19	3795
20	3890

Diese Zahlen bilden eine geometrische Reihe von dem Verhältniß 1·025. Der Ausflußcoëfficient von *Salzlösungen* wächst ebenfalls gleichmäßig mit der Temperatur; für eine Kaliumsulfatlösung von 10° B. ist die Verhältnißzahl 1·026, für eine Kaliumcarbonatlösung von 43° B. 1·046. Bei der starken Abnahme der Beweglichkeit der Flüssigkeitsmoleküle mit der Temperatur könnte das Aufhören der Circulation in den capillaren Geweben des Organismus in Folge des Frostes nicht auf einem Gefrieren, sondern auf einer theilweisen Vernichtung der Beweglichkeit beruhen.

Zu Versuchen von G. Baumgartner (*Pogg.* 153, 44) über den Einfluß der Temperatur auf die *Ausflußgeschwindigkeit von Wasser* aus Röhren bemerkt O. E. Meyer (*Pogg.* 153, 619), daß durch G. Hagen (*Berl. Akad. Ber.* 1853 u. 1869) der Einfluß der Temperatur auf die Strömung durch Capillaren auf das sorgfältigste untersucht und später nachgewiesen worden ist, daß der Ausfluß durch weitere Röhren denselben Gesetzen gehorcht. O. E. Meyer (*Pogg.* 1874, *Jubelbd.* 1 bis 10; *J. B.* 1874, 36) selbst kam durch hydraulische Versuche über die *Fortpflanzung des Drucks* und über die *Strömung des Wassers* durch ein cylindrisches Rohr von 3000 m Länge und 7 mm Weite, zu welchen die Bleiwaarenfabrik von A. Anderssohn in Breslau günstige Gelegenheit bot, zu folgenden Ergebnissen: 1) Der Druck pflanzt sich im Wasser mit der Geschwindigkeit des Schalls fort. 2) Das Poiseuille'sche (s. S. 604) Gesetz gilt nicht bloß für den Ausfluß des Wassers durch Capillarröhren, sondern auch durch Röhren größerer Weite, falls dieselben hinreichend lang sind. Es wurde bestätigt gefunden für eine Röhre von 7 mm Durchmesser und 250 bis 3000 m Länge. Jedoch bedarf es der Hinzufügung einer Correction.

Die Transpiration von Salzlösungen hat Th. Hübener (*Pogg.* 1873, 150, 248 bis 259; *J. B.* 1873, 34) untersucht. Die Lösungen von Chlor-, Brom- und Jodverbindungen der Alkalimetalle von dem gleichen spec. Gew. 1·059 bei 19·6° R. ergaben Zahlen, wonach die *Geschwindigkeit des Ausfließens aus Capillarröhren* unter sonst gleichen Bedingungen um so geringer ist, je kleiner das Atomgewicht des gelösten Salzes ist. Dabei wird die Ausflußgeschwindigkeit hauptsächlich durch den Charakter des betreffenden Metalls bedingt, während die Metalloïde nur in geringem Grade dieselbe beeinflussen. Je enger außerdem das Rohr wird, um so mehr wächst der Unterschied in den Ausflußgeschwindigkeiten. Letzterer nimmt auch mit größerer Concentration noch mehr zu, so daß sich für Chlorkalium und Chlornatrium bei einer bestimmten Concentration, nämlich für Lösungen von spec. Gew. 1·1058 bei 19·2° R., Ausflußgeschwindigkeiten ergaben, die sich umgekehrt wie die Aequivalentgewichte der betreffenden Salze verhielten. Größere Concentration läßt auch den Einfluß der Metalloïde mehr hervortreten. — Das Chlorammonium schließt sich nicht den aus nur zwei Elementen zusammengesetzten Salzen an.

Die Lösungen der Chlorverbindungen der alkalischen Erdmetalle zeigten in ihren Ausflußgeschwindigkeiten ähnliche Beziehungen.

Den Antheil der Capillarität an den Erscheinungen der *Ausbreitung der Flüssigkeiten* hat B. du Bois-Reymond (*Pogg.* 139, 262; *J. B.* 1870, 39) abgehandelt. Diese Erscheinungen begreifen eine ganze Klasse von Bewegungserscheinungen an der Oberfläche von Flüssigkeiten, die man bis jetzt noch in keiner der bekannten physikalischen Theorien vollständig unterzubringen vermocht hat und die sich folgendermaßen beschreiben lassen: Ein Theil des freien Oberflächengebiets einer Flüssigkeit A sei bedeckt von einer dünnen Schicht einer anderen Flüssigkeit B. Diese andere Flüssigkeit kann eine von der ersteren durchaus verschiedene sein. Sie kann aber auch ein Gemenge eines anderen Stoffes mit der Flüssigkeit A sein, wie sich dieß z. B. bildet, wenn Dämpfe von gewissen Flüssigkeiten auf die Oberfläche gewisser anderer Flüssigkeiten niedersinken. Sie kann endlich aus einer höher erwärmten Schicht der Flüssigkeit A bestehen. In allen diesen Fällen bemerkt man sehr häufig ziemlich lebhafte Bewegungen an der Oberfläche von A und in dessen Innerem, welche erkennen lassen, daß die deckende Schicht aus irgend einem noch nicht bekannten Grunde das von ihr bedeckte Gebiet nach allen Richtungen hin zu erweitern strebt und die bedeckte Flüssigkeit, wo sie damit in Berührung steht, centrifugal mit sich fortreißt. Der äußere Eindruck ist also, als ob in der bedeckenden Flüssigkeit eine abstoßende Kraft ihren Sitz hätte, die sie auseinander treibt. Die Ansicht, daß wirklich eine solche Kraft existire, hat denn auch ihre Vertreter gehabt (Fusinieri, Franklin). Die gleichsam entgegengesetzte Ansicht, welche in der Erscheinung nur eine Aeußerung capillarer Anziehung oder etwas Verwandtes erblicken will, ist kürzlich fast gleichzeitig von van der Mensbrugghe (siehe S. 608) und von Lüdtge (siehe S. 608) von Neuem ausgesprochen worden. du Bois-Reymond (*Pogg.* 104) hat sich gelegentlich betreffender Experimentaluntersuchungen schon früher für eine zwischen beiden extremen Ansichten die Mitte haltende Vorstellungsweise erklärt, nach welcher die Erscheinungen der Ausbreitung theils blose Capillaritätserscheinungen sind, theils aber wirklich Aeußerungen noch nicht bekannter Kräfte, die in hinreichend dünnen Schichten gewisser Flüssigkeiten ihren Sitz haben. Derselbe weist nach, daß die Meridiancurve eines schwimmenden Tropfens im Gleichgewicht keinen Wendepunkt haben kann weder an seiner freien noch an seiner unteren Fläche. Daher muß der horizontale Durchmesser eines Tropfens von gegebener kleiner Masse um so größer sein, je kleiner der Winkel ist, unter dem die obere und die untere Tropfenfläche sich treffen. Verschwindet dieser Randwinkel, so wird der Durchmesser des Tropfens unendlich groß, der Tropfen breitet sich aus. Du Bois-Reymond hält die Spannungshypothese, wonach an der Oberfläche der Flüssigkeiten eine Membran sich befindet, die sich mit einer von der Natur der Flüssigkeiten abhängigen Intensität zusammen zu ziehen strebt, für vage und unpräcis, und erachtet dagegen die Existenz einer in dünnen Schichten gewisser Flüssigkeiten auftretenden Repulsionskraft mit aller der Wahrscheinlichkeit für dargethan, mit der man überhaupt physikalische Kräfte nachweisen könne.

Bezüglich der *Capillaritätserscheinungen an der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten* ist G. Quincke (*Pogg. Ann.* 139, 1 bis 89; *J. B.* 1870, 34) durch zahlreiche und mannigfaltige Beobachtungen und die daraus abgeleiteten Zahlenwerthe zu folgenden Hauptresultaten gelangt, mit welchen die von van der Mensbrugghe (*Pogg.* 138, 323; *J. B.* 1869, 39) beschriebenen Versuche übereinstimmen: 1) An der gemeinschaftlichen Grenze zweier Flüssigkeiten 1 und 2 findet eine ähnliche Oberflächenspannung statt, wie in der freien von Luft begrenzten Oberfläche einer Flüssigkeit. 2) Die Oberflächen-Spannung oder Capillarconstante α^{12} der gemeinschaftlichen Grenzfläche zweier Flüssigkeiten gibt mit der Summe der umgekehrten Hauptkrümmungsradien eines Punkts der Grenzfläche multiplicirt den capillaren Druck in der Richtung der Oberflächennormalen. 3) Die Größe dieser Capillaritätsconstanten α^{12} läßt sich nicht aus den Capillarconstanten α^1 und α^2 der freien Oberflächen der beiden Flüssigkeiten unmittelbar bestimmen, sondern muß durch besondere Versuche gefunden werden. Sie kann alle möglichen Werthe zwischen 0 und $\alpha^1 - \alpha^2$ haben. 4) Ist $\alpha^{12} = 0$, so sind die Flüssigkeiten 1 und 2 in jedem Verhältniß mischbar, es bilden sich keine Tropfen oder Blasen der einen Flüssigkeit im Innern der anderen.

Im Uebrigen scheint α^{12} um so kleiner, je mehr die Flüssigkeiten mischbar sind, und stets kleiner als $\alpha^1-\alpha^2$. 5) Stoßen drei capillare Oberflächen in einem Punkte zusammen, so sind die Außenwinkel eines Dreiecks die Randwinkel der Flüssigkeitsoberflächen, dessen Seiten proportional den Capillarconstanten der drei capillaren Oberflächen sind. 6) Eine Flüssigkeit 3 breitet sich auf der gemeinschaftlichen Grenzfläche zweier Flüssigkeiten 1 und 2 aus sobald $\alpha^{12} < \alpha^{31} - \alpha^{23}$. 7) Eine Flüssigkeit 2 breitet sich auf der freien Oberfläche einer Flüssigkeit 1 aus sobald $\alpha^{12} < \alpha^1-\alpha^2$. 8) Ordnet man die in jedem Verhältniß mischbaren Flüssigkeiten, für welche also $\alpha^{12} = 0$ ist, so daß jede folgende auf der freien Oberfläche der vorhergehenden sich ausbreitet, so muß man dieselbe Reihenfolge erhalten, wie wenn die Flüssigkeiten nach der Größe der Capillarconstante ihrer freien Oberfläche geordnet wären. 9) Bleibt ein linsenförmiger Tropfen einer Flüssigkeit 2 auf der freien Oberfläche einer Flüssigkeit 1 liegen, ohne sich auszubreiten, so ist sicher in den meisten, wahrscheinlich aber in allen Fällen die freie Oberfläche der Flüssigkeit 1 mit einer dünnen Schicht einer fremden Flüssigkeit 3 verunreinigt. Die Wirkung dieser fremden Flüssigkeitsschicht nimmt mit der Dicke derselben zu bis zu einer bestimmten Grenze, die gleich dem doppelten Radius der Wirkungssphäre ist. 10) Breitet sich eine Flüssigkeit 2 in einer dünnen Schicht auf einem flachen Tropfen einer Flüssigkeit 1 in Luft oder auf einer flachen Luftblase im Inneren derselben Flüssigkeit 1 aus, so nimmt die vertikale Entfernung K—k des horizontalen und vertikalen Theiles der capillaren Oberfläche ab. Die neue Gestalt der flachen Tropfen und Blasen läßt sich berechnen, sobald α^{12} und α^2 bekannt sind. 11) Breitet sich eine Flüssigkeit 3 auf der Oberfläche eines flachen Tropfens einer Flüssigkeit 2 in einer Flüssigkeit 1 aus, so läßt sich nur sagen, die Höhe K—k des Tropfens der Flüssigkeit 2 nimmt ab. Die Gestaltsänderung läßt sich in diesem Fall nicht immer im Voraus berechnen. 12) Die Capillarconstanten freier Flüssigkeitsoberflächen, an flachen Tropfen oder Blasen bestimmt, sind größer als wenn man sie aus Steighöhen in frisch gezogenen Capillarröhren berechnet. Der Randwinkel der Flüssigkeiten gegen reine Glasflächen ist nur in seltenen Fällen = 0. 13) Befinden sich in einer Capillarröhre 2 Flüssigkeiten übereinander, so hängt das über das allgemeine Niveau gehobene Flüssigkeitsgewicht von der Gestalt der freien Oberfläche der oberen Flüssigkeit o und der gemeinschaftlichen Oberfläche der oberen und unteren Flüssigkeit o und u ab. 14) Das über das allgemeine Niveau gehobene Flüssigkeitsgewicht ist niemals durch die untere Flüssigkeit u allein bestimmt, wie Poisson angibt; in manchen Fällen hingegen, wenn die Flüssigkeiten o und u in jedem Verhältniß mischbar sind, durch die obere Flüssigkeit allein. 15) Die mittlere Steighöhe der Flüssigkeiten o und u läßt sich aus den an flachen Tropfen oder Blasen gemessenen Werthen α^o und α_{ou} berechnen, wenn der Randwinkel der freien und derjenige der gemeinschaftlichen Oberfläche beider Flüssigkeiten gegen die Röhrenwand bekannt ist. Nur in wenigen Fällen ist dieser Randwinkel 0° oder 180°. 16) Die Beobachtungen an Steighöhen in Capillarröhren und an flachen oder aus verticalen Röhren fallenden Tropfen einer Flüssigkeit in Luft ergeben leicht einen zu kleinen Werth der Capillarconstante, da sich fremde in Dampfform durch die Atmosphäre verbreitete Substanzen auf der krummen capillaren Oberfläche condensiren und die so entstandene auf der capillaren Oberfläche ausgebreitete dünne Flüssigkeitsschicht die Spannung der freien Oberfläche vermindert. Diese Fehlerquelle ist bei gewöhnlicher Temperatur größer als bei hohen Temperaturen, bei Flüssigkeiten mit großer Capillarconstante bedeutender als bei solchen mit kleiner Capillarconstante und erklärt die von früheren Beobachtern zu klein gefundenen Werthe der Capillarconstanten bei einigen Flüssigkeiten wie Quecksilber und Wasser. 17) Diese Condensation von Dämpfen an der Oberfläche von Flüssigkeiten erklärt die verschiedene Gestalt linsenförmiger Wassertropfen auf Quecksilber und die sogenannten Hauchbilder. —

Der auch von Quincke (vergl. S. 606) behauptete Satz, wonach die Capillaritätsconstante der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier in jedem Verhältniß mischbaren Flüssigkeiten keinen positiven Werth haben könne, ist nach J. Bosscha jr. (*Instit.* 1872, 135; *J. B.* 1872, 18) nicht über alle Zweifel erhaben. Letzterer hat beobachtet, daß beim Ausfließen einer wässrigen Lösung aus einer trichterförmig verengten in Wasser getauchten Glasröhre sowie beim Ausfließen einer concentrirteren Lösung in einer verdünnteren oder von Schwefelsäure in Wasser, von Kalilösung in

verdünnter Schwefelsäure, eine Zertheilung in Tropfen statt hat. Hiernach sei auch die Capillaranziehung von anderer Art als die chemische Anziehung.

Durch Untersuchungen über die *Ausbreitung von Flüssigkeiten auf einander* ist R. Lüdtge (*Pogg.* 137, 362; *J. B.* 1869, 38) zu folgenden Ergebnissen gelangt: 1) Wenn sich ein Tropfen einer Flüssigkeit auf der Oberfläche einer anderen ausbreitet, so findet nie eine Ausbreitung der letzteren Flüssigkeit auf der Oberfläche der ersteren statt. 2) Je zwei Flüssigkeiten, welche der Bedingung genügen, daß ihre gegenseitige Adhäsion größer ist als die Cohäsion derjenigen von ihnen, bei welcher diese die kleinere ist, stehen in der Beziehung zu einander, daß sich ein Tropfen der Flüssigkeit von geringerer Cohäsion auf der Oberfläche der anderen ausbreitet. 3) Ein Tropfen der letzteren dagegen behält, auf die Oberfläche der anderen gebracht, Tropfenform bei und überzieht sich mit einer dünnen Schicht der ersten Flüssigkeit. 4) Sämmtliche Flüssigkeiten, welche der oben angegebenen Bedingung über die Größe der Adhäsion genügen, lassen sich daher in eine Reihe ordnen, in welcher jede vorhergehende Flüssigkeit sich auf jeder folgenden ausbreitet, nie umgekehrt. 5) Diese Reihe ist dieselbe wie diejenige, die man erhält, wenn man dieselben Flüssigkeiten nach der Größe ihrer Capillaritätsconstanten ($\frac{G}{2 r \pi} = \frac{H}{2} = \frac{a^2}{2} \varepsilon g = T = \alpha$) ordnet, die kleinste Constante voran, wie dies in folgender Tabelle geschehen ist:

Schwefeläther	1·89	Frankenheim
Essigäther	2·292	Frankenheim
Alkohol	2·496	Frankenheim
Benzin	2·78	Frankenheim
Terpentinöl	2·78	Frankenheim
Plateau'sche Seifenlösung	2·8	Plateau
Essigsäure	2·884	Bède
Mohnöl	3·05	Guthrie
Schwefelkohlenstoff	3·31	Guthrie
Kalilösung	—	
Glycerin	4	Plateau
Salpetersäure	6·026	Frankenheim
Schwefelsäure	6·623	Frankenheim
Salzsäure	7·026	Frankenheim
Ammoniak	—	
Kupfervitriol	—	
Wasser	7·58	Frankenheim
Salmiaklösung	—	
Eisenchloridlösung	—	

6) Die Erscheinung der Ausbreitung tritt um so deutlicher ein, je geringer die Mischbarkeit zweier Flüssigkeiten und je größer der Unterschied ihrer Cohäsionen ist. 7) Man kann die Ausbreitung einer Flüssigkeit auf ihrer eigenen Oberfläche herbeiführen, wenn man einen Tropfen von höherer Temperatur auf die Oberfläche von der übrigen Flüssigkeit von niedrigerer Temperatur bringt. 8) Es ist um so schwieriger die Oberfläche einer Flüssigkeit rein zu erhalten, je größer die Cohäsion derselben ist. — G. van der Mensbrugghe (*Pogg.* 138, 323; *J. B.* 1869, 39) bemerkt bezüglich der von Lüdtge gegebenen Erklärung für die *Verbreitung der Flüssigkeiten auf einander* durch die Verschiedenheit der oberflächlichen Spannungen, daß Er genau dieselbe Theorie in einer der Akademie von Brüssel mitgetheilten Abhandlung (Sur la tension superficielle des liquidités considerées au point de vue de certains mouvements observés à leur surface; im Ausz. durch den Verfasser *Ann. chim. phys.* [4] 20, 121 bis 135) auseinandergesetzt und durch zahlreiche Versuche bestätigt habe. In dieser Abhandlung leite Er vom allgemeinen Satze der oberflächlichen Spannung der Flüssigkeiten verschiedene Folgerungen ab, welche sofort über die Wirkungen eines festen Körpers oder einer Flüssigkeit auf die naheliegende Oberfläche einer anderen Flüssigkeit Aufschluß geben, sowie auch über die Bewegungen, welche stattfinden, wenn man mit dieser Oberfläche ein Theilchen eines festen Körpers oder einen Tropfen derselben

gewärmten Flüssigkeit oder einer zweiten Flüssigkeit in Berührung setzt. Also sei es Ihm leicht gewesen, nicht nur die Ausbreitung der Flüssigkeiten auf einander zu erklären, sondern auch die durch die Campher- oder Aetherdämpfe auf der Oberfläche des destillirten Wassers erzeugten Centrifugalströme, die so merkwürdigen Bewegungen des Camphers und einiger anderen Substanzen auf reinem Wasser, die scheinbare Abstoßung des Wassers und des Alkohols oder des Aethers, die Substitution einer Seifenblase und Eiweißlösungsblase u. s. w.

Die Ausbreitungserscheinungen von Anilinfarben auf Wasser findet A. OBERMAYER (*Pogg.* 1874, 151, 130) in vollem Einklange mit der von VAN DER MENSBRUGGHE (vergl. S. 608) gegebenen Erklärung der Bewegungserscheinungen auf der Oberfläche von Flüssigkeiten, wonach die Spannung an der Oberfläche einer Flüssigkeit durch das Daraufbringen eines Tropfens einer anderen Flüssigkeit von geringerer Oberflächenspannung vermindert und zur Bewegung der Oberflächentheilchen nach jenen Richtungen Veranlassung gegeben wird, wo noch die ursprüngliche Spannung herrscht.

Thermochemische Erscheinungen.

Soweit es anging, sind die thermischen Verhältnisse bei der seitherigen Betrachtung der Gase, festen Körper und Flüssigkeiten mit eingeflochten worden. Es erübrigt daher noch, die allgemeineren Beziehungen zwischen Energieverhältnissen und chemischen Vorgängen darzulegen, sowie die mit letzteren verknüpften Wärmeentwicklungen aufzuführen, bei welcher Gelegenheit auf die bereits schon an früheren Stellen niedergelegten Wärmewerthe zurückverwiesen wird.

Die Zahlenwerthe für die Wärmeentwicklungen bedeuten Wärmeeinheiten, Calorien (cal). Die Wärmeeinheit bezieht sich auf 1 g Wasser unter der Voraussetzung, daß auch Atom- und Molekulargewichte in Grammen zu verstehen sind, wodurch sich dieselben Verhältnisse durch die gleichen Zahlenwerthe ausdrücken, wie wenn für beiderlei Beziehungen das Kilogramm als Gewichtseinheit zu Grunde gelegt wird (vergl. S. 39).

Statt der vollständigen Umsetzungsgleichungen ist mitunter nach dem Vorschlage von J. THOMSEN eine abgekürzte Bezeichnungsweise angewandt worden. Nach dieser bedeuten die in Klammern stehenden Ausdrücke die Wärmemengen, welche bei Einwirkung der durch ein Komma getrennten und in Atomgewichten angegebenen Substanzen erzeugt werden. So ist z. B. (H^2,O) die Wärmemenge, welche bei Verbindung von 2 Atomgewichten Wasserstoff mit 1 Atomgewicht Sauerstoff erzeugt wird.

Thermochemische Grundsätze.

Die *allgemeinen Grundsätze der Thermochemie* hat BERTHELOT (*Ann. chim. phys.* [5] 4, 5 bis 131 und 141 bis 214; *J. B.* 1875, 93; und früher *Ann. chim. phys.* [4] 6, 292, 329, 442; *J. B.* 1865, 47) [siehe auch J. THOMSEN (*Pogg.* 88, 349; 90, 261; 91, 83; 92, 34; *J. B.* 1853, 30; 1854, 29)] neuerdings in einer umfassenden Abhandlung dargelegt und deren jetzt drei aufgestellt.

I. *Grundsatz der Molekulararbeit:* Die bei irgend einer Reaction entwickelte Wärmemenge ist ein Maß für die Summe der bei derselben geleisteten chemischen und physikalischen Arbeiten.

II. *Grundsatz der Aequivalenz zwischen Wärme und chemischen Umwandlungen:* Wenn ein System einfacher oder zusammengesetzter Körper unter bestimmten Verhältnissen gegeben ist und dasselbe physi-

kalische oder chemische Aenderungen erfährt, welche das System in einen neuen Zustand überführen, ohne daß dabei äußere mechanische Wirkungen vollbracht werden, so hängt die bei diesen Aenderungen erzeugte oder absorbirte Wärmemenge einzig und allein von dem Anfangszustande und dem Endzustande des Systems ab, ist aber dieselbe, welches auch die Art und die Folge der Zwischenzustände sein mag.

III. *Grundsatz der größten Arbeit:* Jede chemische Veränderung, welche sich ohne Dazwischenkunft einer fremden Energie vollzieht, strebt zur Erzeugung desjenigen Körpers oder desjenigen Systems von Körpern, welche am meisten Wärme entbinden.

Die beiden ersten Grundsätze sind eine Anwendung des Princips der Aequivalenz zwischen Wärme und mechanischer Arbeit, hier speziell Molekulararbeit, und des Lehrsatzes von der Erhaltung der lebendigen Kraft (siehe S. 4 ff. u. 281 ff.).

Der für die Chemie insbesondere wichtige *Grundsatz der größten Arbeit* soll in seiner bedeutenden Tragweite durch die nachstehend aufgeführten Beispiele näher erläutert werden. Zunächst begreift sich dessen Nothwendigkeit, wenn man bedenkt, daß dasjenige System, welches die größtmögliche Wärme entbunden hat, in sich selbst nicht mehr die Energie besitzt, welche zur Vollziehung einer neuen Umwandlung erforderlich ist. Jede neue Aenderung verlangt eine Arbeit, welche nur durch Hinzutritt einer fremden Energie geleistet werden kann. Wenn dagegen ein System einer Wärmeentbindung durch eine neue Aenderung noch fähig ist, so besitzt es in sich selbst die Möglichkeit, diese Aenderung zu vollziehen, ohne Hilfsvermittelung. Hiermit läßt sich das Streben fester Körper nach einer solchen Vertheilung vergleichen, daß der Schwerpunctsmittelpunct möglichst niedrig liegt, welche Anordnung jedoch nur dann eintritt, wenn sich kein fremdes Hinderniß dem System entgegenstellt.

Im Einklang hiermit zeigt sich bei *festen Körpern* eine *Verringerung des Volums* in Folge chemischer Umsetzung und sind die Bestandtheile einer chemischen Verbindung um so fester gebunden, je mehr der ursprünglich von den festen Bestandtheilen eingenommene Raum nach ihrer Vereinigung zu einem festen Körper sich verkleinert hat. W. Müller in Perleberg (*Pogg.* 139, 287; 149, 33; 154, 196; *J. B.* 1870, 18; 1873, 13; 1875, 18).

Der Sinn und die Begründung des Grundsatzes der größten Arbeit hat sich festgestellt durch eine vergleichende Betrachtung zahlreicher Versuche, von welchen einige der entscheidendsten nachfolgen.

Jede *directe chemische Verbindung* ist von einer Wärmeentbindung begleitet, wie die Erfahrung lehrt. Außerdem sucht sich, wenn mehrere Verbindungen möglich sind, derjenige Körper endgültig zu bilden, welcher am meisten Wärme entbindet. So strebt der Sauerstoff bei seiner Vereinigung mit einem anderen Körper zur Bildung des höchsten Oxyds, wenn dieses der größten Wärmeentbindung entspricht. Wenn z. B. 2 Mol. Stickoxyd sich mit 1 At. Sauerstoff verbinden, so bildet sich gasförmige salpetrige Säure

$$2NO + O = N^2O^3 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 20000 \text{ cal.}$$

Aber mit 2 At. Sauerstoff bildet sich Untersalpetersäuregas

$$2NO + O^2 = 2NO^2 \quad . \quad . \quad . \quad 34000 \text{ cal.}$$

Da sich in letzterem Falle 14000 cal mehr entwickeln, so entsteht bei Ueberschuß von Sauerstoff stets Untersalpetersäure und überdies erzeugen salpetrige Säure und Sauerstoff beim Zusammenkommen die Untersalpetersäure

$$N^2O^3 + O = 2NO^2 \quad . \quad . \quad . \quad 14000 \text{ cal.}$$

In anderen Fällen, wie z. B. beim Zinn, wird zur Bildung des höheren, die größere Wärmeentbindung ergebenden Oxyds eine gewisse Temperaturerhöhung erfordert.

Dagegen gibt der Wasserstoff mit Sauerstoff folgende Wärmeentwicklungen:

$$H^2 + O = H^2O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 69000 \text{ cal;}$$
$$H^2 + O^2 = H^2O^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 47000 \text{ cal.}$$

Demgemäß wird bei der directen Reaction der beiden Elemente das Protoxyd Wasser entstehen, während das Dioxyd Wasserstoffhyperoxyd sich zu zersetzen strebt in Wasser und freien Sauerstoff, in Uebereinstimmung mit der Erfahrung. Da die Bildung des Wasserstoffdioxyds aus Wasser und freiem Sauerstoff mit einer Wärmeabsorption verknüpft ist, so ist zur Bildung dieses Körpers die Mitwirkung einer fremden Energie erforderlich, wie z. B. diejenige einer gleichzeitigen chemischen Wirkung (siehe unten S. 613).

Es gibt eine gewisse Zahl von Verbindungen, welche unter Wärmeabsorption aus ihren Elementen gebildet sind, wie die Oxyde des Stickstoffs, die Oxyde des Chlors, der Chlorstickstoff, das Acetylen, das Cyan u. s. w. Aber keine derselben entsteht durch die reine und einfache Reaction der Elemente unter alleiniger Wirkung ihrer eigenen Energie. Das Acetylen z. B. ergibt sich durch directe Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff; aber diese Vereinigung vollzieht sich nicht unter dem alleinigen Einfluß der chemischen Wirkungen, sie verlangt die Beihilfe der in dem elektrischen Bogen entwickelten Energie. Wenn die Oxyde des Chlors erzeugt werden bei der directen Einwirkung des Chlors auf die Oxyde der Alkalien, so ist ihre Bildung begleitet von derjenigen eines Metallchlorids, dessen Entstehung seinerseits viel Wärme entbindet u. s. w.

Die *Zersetzung* einer unter Wärmeentbindung direct aus den Elementen gebildeten Verbindung findet nie von selbst statt, sondern nur die Dazwischenkunft einer fremden Energie vermag von neuem die Elemente zu trennen. Man muß z. B. die Verbindung erhitzen, in welchem Falle die Energie der *Wärme* die Zersetzung bewirkt. Dieselbe läßt sich auch bewirken durch die Energie der *Elektricität*, in Gestalt eines Voltaischen Stroms oder des Funkens. Die Energie des *Lichts* wird bei gewissen Zersetzungen verbraucht, wie der Kohlensäure durch die grünen Pflanzentheile. Eine gleichzeitige Reaction kann ebenfalls die nöthige *chemische Energie* liefern, wie bei der Darstellung der Alkalimetalle vermittelst der Carbonate und Kohle. Endlich bedingt die *Energie der Disaggregation bei Lösung*, welche der physikalisch-chemischen Einwirkung des Lösungsmittels entstammt, die theilweise oder gänzliche Zersetzung gewisser Verbindungen, wie der Salze der schwachen Säuren oder der Metalloxyde.

Vorerwähnter Art sind die *fremden Energien*, welche bei den Zersetzungen und den chemischen Aenderungen im Allgemeinen ins Spiel kommen. Sie leisten gewöhnlich eine Arbeit, welche dem Zeichen nach derjenigen der Affinitäten entgegengesetzt ist.

Indeß kann die Zerstörung einer Verbindung von selbst geschehen, wenn sie unter *Wärmeabsorption* gebildet worden ist. Dies ist der Fall bei den Oxyden des Chlors, welche bei den leichtesten Anlässen explodiren; ebenso beim Chlorstickstoff, salpetrigs. Ammoniak u. s. w., lauter Körper, welche sich von selbst bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen. Wo unter Wärmeabsorption gebildete Körper sich nicht freiwillig zersetzen, zeigen sie ein starkes Streben, direct sich zu verbinden und neue chemische Umwandlungen zu erfahren, wie polymere Condensationen, Spaltungen und complicirte Zersetzungen, welche Umwandlungen sich stets unter Wärmeentbindung vollziehen. Es zeigt sich dies am Acetylen, Cyan, Stickstoffdioxyd u. s. w. Gleicherweise sind die unter Wärmeabsorption gebildeten Körper, wie Wasserstoffhyperoxyd oder Chlorstickstoff am empfindlichsten gegen sogenannte Contactagentien, welche keine besondere Energie einführen, sondern nur vorhandene als Erreger in Bewegung setzen.

Die *Substitutionen* erfolgen genau nach dem Grundsatz der größten Arbeit. Das Chlor entbindet bei seiner Vereinigung mit Wasserstoff oder den Metallen mehr Wärme als das Brom, und dies mehr als das Jod. Daher zersetzt das Brom die Jodide unter Bildung von Bromiden und Abscheidung von freiem Brom; das Chlor seinerseits zersetzt die Bromide und die Jodide. Ebenso entspricht bei der Verdrängung eines Metalls aus seinen Salzen durch ein anderes der Bildung des neuen Salzes die stärkere Wärmeentbindung; hieraus ergibt sich eine directe und wohlbekannte Beziehung zwischen den *elektro*motorischen Kräften und den Oxydationswärmen der Metalle (siehe unter „elektrochemische Erscheinungen“).

Durch *doppelte Umsetzung* verdrängt z. B. eine wasserhaltige Base eine andere aus ihren salzartigen Verbindungen, wenn sie durch Vereinigung mit den nämlichen Säuren mehr Wärme erzeugt. So werden die Oxydhydrate der Metalle gefällt durch alkalische Flüssigkeiten

$$N^2O^5,PbO + K^2O,H^2O = N^2O^5,K^2O + PbO,H^2O.$$

Diese Reaction entbindet, wenn die ursprünglichen Körper gelöst sind, 12200 cal, und bei Ausschluß des Wassers von allen 45600 cal. In gleicher Weise verdrängt eine Säure eine andere, wenn sie mehr Wärme entbindet bei Vereinigung mit der nämlichen Base; wenigstens jedesmal, wenn jede der beiden Säuren nur ein einziges Salz mit der Base bilden kann. Aber diese Beziehungen bewahrheiten sich nur dann uneingeschränkt, wenn für die Berechnung der Wärmeentwicklungen durch die Säuren, die Basen und die Salze alle diese Körper als von dem Lösungsmittel getrennt und in dem gleichen physikalischen Zustand, nämlich dem festen Zustand, vorausgesetzt werden.

Den *Einfluß des physikalischen Zustands*, sowie der besonderen mit dem Lösungsmittel gebildeten Verbindungen zeigt folgendes Beispiel. Chlorwasserstoffgas bildet wasserfreies Quecksilberchlorid und

zersetzt unmittelbar das trockene Quecksilbercyanid, unter Wärmeentbindung:

$$2HCl + HgCy^2 = 2HCy + HgCl^2 \quad . \quad . \quad . \quad +10600 \text{ cal.}$$

Dagegen verdrängt die gelöste Cyanwasserstoffsäure unmittelbar die Chlorwasserstoffsäure aus dem gelösten Quecksilberchlorid und bildet Quecksilbercyanid. Diese umgekehrte Reaction erklärt sich dadurch, daß 2 Mol. gelöster Cyanwasserstoffsäure bei der Vereinigung mit Quecksilberoxyd 31000 cal entbinden, während nur 19000 cal durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure frei werden. Durch die auf nassem Weg vor sich gehende Reaction werden demnach 12000 cal entbunden, wie der Versuch genau bestätigt. Die Theorie läßt daher voraussehen und die Erfahrung bestätigt die *Umkehrung der Reactionen*, entsprechend der Aenderung ihres thermischen Zeichens. Diese Aenderung ihrerseits hat ihren Grund in der bedeutenden Wärmeentbindung des Chlorwasserstoffs mit Wasser, wodurch er einen großen Theil seiner Energie einbüßt (siehe S. 472).

Ein bemerkenswerthes Beispiel dieser offenbaren *Umkehrung* der Affinitäten liefert die vollständige Zersetzung des Chlorsilbers durch Jodwasserstoffsäure, sei sie gasförmig oder gelöst:

$$AgCl + HJ = AgJ + HCl$$

und die umgekehrte Reaction der vollständigen Zersetzung des Jodsilbers durch Chlor:

$$AgJ + Cl = AgCl + J.$$

Das Chlor nämlich liefert 15000 cal mehr als das Jod bei der Vereinigung mit Silber, während dagegen die verdünnte Jodwasserstoffsäure nur 20600 cal bei der Einwirkung auf Silberoxyd ($^1/_2Ag^2O$) gibt und mit Jodwasserstoffgas die Wärmeentwicklung 51300 cal noch um mehr, diejenige mit Chlorwasserstoffgas 38000 cal übertrifft.

Diese entgegengesetzten Reactionen sind sehr überzeugende Folgen des Grundsatzes der größten Arbeit. Anwendungen davon finden sich beständig in der organischen Chemie.

Gestützt auf den nämlichen Grundsatz gelangt man zur Bildung einer Menge von Verbindungen, welche sich nicht direct erzeugen lassen, weil sie entstehen unter Absorption und sich zersetzen unter Entbindung von Wärme. Man gelangt zum Ziel durch den Kunstgriff der doppelten Umsetzung, indem man die gleichzeitige Bildung eines anderen Körpers veranlaßt, welcher bei der Entstehung mehr Wärme entbindet als der erstere absorbirt. So findet die Bildung des Wasserstoffhyperoxyds:

$$H^2O + O = H^2O^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad -21800 \text{ cal}$$

nicht direct statt. Um zu ihm zu gelangen, verbindet man direct den wasserfreien Baryt mit Sauerstoff, wobei 11800 cal entbunden werden; dann behandelt man das Baryumdioxyd mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, wodurch Baryumchlorid und Wasserstoffhyperoxyd entstehen mit einer neuen Wärmeentbindung von 22000 cal. Hier liefert die Bildung des Baryumchlorids die ergänzende Energie, welche für die Erzeugung von Wasserstoffhyperoxyd verbraucht wird.

Die meisten Bildungen, welche früher dem *Entstehungszustand*, der *Mittheilung von Bewegung*, den *prädisponirenden Verwandtschaften* zugeschrieben wurden,

fallen unter dieselbe Erklärung. — (Die vorstehenden Ausführungen folgen größtentheils wörtlich der eingangs citirten BERTHELOT'schen Darlegung.)

Ein lehrreiches Beispiel für die *Abhängigkeit des Eintritts und Verlaufs chemischer Vorgänge von den damit verknüpften Wärmewirkungen* bietet das von ALEX. NAUMANN (*Ann. Pharm.* 151, 145; *Deutsche Ges. Ber.* 1869, 177; *J. B.* 1869, 104) untersuchte *verschiedene Verhalten von Jod gegen Schwefelwasserstoff unter verschiedenen Umständen.* Mehrtägiges Durchleiten von trockenem Schwefelwasserstoff durch eine Lösung von Jod in trockenem Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur führte zu dem Ergebniß, daß Schwefelwasserstoff auf Jod, welches in entwässertem Schwefelkohlenstoff gelöst ist, ferner auf festes und auch auf gasförmiges Jod bei Ausschluß von Wasser nicht einwirkt. Die Nothwendigkeit des Wassers für die Umsetzung von Jod und Schwefelwasserstoff in Jodwasserstoff und Schwefel zeigte sich auch dadurch, daß eine durch Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff beim Aufbewahren den Geruch nach Schwefelwasserstoff nicht verliert, aber beim Schütteln mit Wasser letzteres durch Ausscheidung von Schwefel trübt. Dieses Verhalten des Jods zu Schwefelwasserstoff findet in den thermischen Verhältnissen seine Erklärung. Die durch die Gleichung $H^2S + J^2 = 2HJ + S$, welche in einfachster Weise nur die Mengenverhältnisse der vor und nach der Umsetzung vorhandenen Körper darstellen soll, ausgedrückte Umsetzung bedingt, nach den unten aufgeführten betreffenden Wärmeentwicklungen, eine Wärmebindung von $4500 + 2 . 6000 = 16500$ cal. Sie findet deßhalb bei gewöhnlicher Temperatur für sich allein nicht statt. Wenn dieselbe nun bei Gegenwart von Wasser vor sich geht, so liegt der Grund hierfür darin, daß durch Lösen des gebildeten Jodwasserstoffs $2 . 19500 = 39000$ cal frei werden. Es beträgt dann die Gesammtwärmeentwicklung $39000 + x - 16500 = 22500 + x$ cal, wo x die nach angestellten Versuchen an sich negative Lösungswärme des Jods bedeutet, genommen mit positivem Vorzeichen. Nach besonderen Beobachtungen wird aber durch Absorption gleicher Mengen von Jodwasserstoff um so weniger Wärme frei, je mehr Jodwasserstoff das Wasser schon enthält. Es muß daher der positive Summand der Gesammtwärmeentwicklung abnehmen bei Zunahme des Jodwasserstoffgehalts der Flüssigkeit, bis die positiven und negativen Wärmeentwicklungen sich gegenseitig geradezu aufheben, die Gesammtwärmeentwicklung also Null wird. Die hiernach bestehende Erwartung, daß der bei Gegenwart von Wasser vor sich gehenden Einwirkung des Jods auf Schwefelwasserstoff durch eine bestimmte Concentration der entstehenden Jodwasserstofflösung, bei welcher gasförmiger Jodwasserstoff noch unter Wärmeentbindung absorbirt werden müsse, eine Grenze gesteckt sei, wurde durch angestellte Versuche vollkommen bestätigt. Der nicht überschreitbaren Concentration der wässrigen Jodwasserstofflösung entspricht ein specifisches Gewicht von 1·56 bei gewöhnlicher Temperatur bezogen auf Wasser von derselben Temperatur, während die bei 127 bis 128° unter gewöhnlichem Luftdruck überdestillirende Säure das spec. Gew. 1·67 zeigte und eine bei 0° gesättigte Lösung das spec. Gew. 1·99 hat. Eine wässrige Jodwasserstofflösung

von diesem spec. Gew. 1·56 absorbirte einströmendes Jodwasserstoffgas unter bedeutender Temperaturerhöhung. — In einer concentrirteren wässrigen Jodwasserstofflösung, z.-B. in der unter gewöhnlichem Luftdruck bei 127° übergehenden von dem spec. Gew. 1·67, zeigt sich beim Schütteln mit Schwefelblumen die entgegengesetzte Umsetzung durch den Geruch nach Schwefelwasserstoff an.

Eine solche Zersetzung von Jodwasserstoff in einer kalt gesättigten wässrigen Lösung durch Schwefel wurde zuerst beobachtet durch Hautefeuille (*Bull. soc. chim.* [2] 7, 198; *J. B.* 1867, 172).

Die Wärmeentwicklung bei Umsetzung des *Broms* mit *Schwefelwasserstoff* ist derjenigen für Jod dem Zeichen nach entgegengesetzt:

$$Br^2 + H^2S = 2HBr + S \;.\;.\;.\; - 4500 + 2.8500 = 12500 \text{ cal},$$
$$2HBr + \text{viel Wasser} \;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\; + 2.20000 = 40000.$$

Dem entsprechend unterscheidet sich auch das chemische Verhalten des Broms gegen Schwefelwasserstoff, sowohl bei Abwesenheit als bei Gegenwart von Wasser, wie Alex. Naumann (*Deutsche Ges. Ber.* 1876, 9, 1574) erprobt hat. Trockner Schwefelwasserstoff setzt sich mit trockenem flüssigen Brom rasch und vollständig um zu Bromwasserstoffgas und klarem braunen flüssigen Bromschwefel. Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf in Wasser gelöstes Brom nimmt mit der durch die Bildung von Bromwasserstoff sich steigernden Löslichkeit des Broms zu. Als staubartiges Pulver scheidet sich der Schwefel aus, der zur Bildung von flüssigem Bromschwefel Veranlassung gibt. Dabei ist die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das Brom ganz unbegrenzt. Nachdem die Flüssigkeit bei der herrschenden Temperatur sich mit Bromwasserstoff gesättigt hat, entweicht in Gasform der Bromwasserstoff in dem Maße, in welchem er sich bildet, was allein durch die Stärke des eingeleiteten Schwefelwasserstoffstroms bedingt ist. Dieses Verhalten kann zur Herstellung eines stetigen Bromwasserstoffstroms und, durch Einführung des letzteren in vorgelegtes Wasser, einer concentrirten Bromwasserstofflösung dienen.

Einige Fälle der Bildung chemischer Verbindungen bei unzureichenden Verwandtschaften, bei welchen die Reaction sich nicht ohne Weiteres vollzieht, weil dabei Wärme gebunden werden würde, aber durch Verbindung von, als einmal vorhanden vorausgesetzten, Reactionsproducten mit hinzugebrachten Substanzen eine größere Wärmemenge erzeugt wird, so daß die Gesammtwärmeentwicklung positiv wird, werden auch aufgeführt von B. Rathke (*Ann. Pharm.* 161, 171; *J. B.* 1872, 96). Er erhielt bei der Einwirkung von schwefligsaurem Kali auf Chloralhydrat ein Doppelsalz von der Formel

$$\left[\begin{matrix}CCl(SO^3K)^2\\COH\end{matrix} + HKSO^3\right] + 2\left[\begin{matrix}CHCl(SO^3K)\\COH\end{matrix} + HKSO^3\right] + 7H^2O,$$

während die beiden Componenten desselben einzeln nicht auftreten. Zur Erklärung nimmt Derselbe an, daß nur bei Entstehung des Doppelsalzes Wärme frei werde, bei Entstehung einer einzelnen Componente über den hierzu erforderlichen Bedarf hinaus aber Wärme gebunden werde, weßhalb diese dann unterbleibe. Rathke erwähnt auch, daß die *Nitrile* bekanntlich durch Wasser nur sehr schwer zersetzt werden unter Bildung von Ammoniak und der entsprechenden organischen Säure, leicht dagegen bei Anwesenheit einer starken Säure, welche das entstehende Ammoniak binde. Die früher von Ihm (*J. B.* 1865, 164) beobachtete, erst im Augenblick der Krystallisation stattfindende Bildung des nicht in Lösung enthaltenen *trithionsauren Kalis* aus einer gemischten Lösung von unterschwefligs. und saurem schwefligs. Kali erklärt Er durch die bei der Annahme der festen Gestalt frei werdende Wärme, welche den zur Erzeugung des gelösten Salzes nöthigen Wärmeverbrauch überwiege.

Der Proceß Deacon's (*Chem. News* 22, 157; *Deutsche Ges. Ber.* 1870, 874; *J. B.* 1870, 1110) zur Chlorfabrikation durch *Zersetzung von Salzsäuregas mittels Luft* zwischen 200 und 400° bietet ein Beispiel für die Umkehrung des Zeichens der Wärmeentwicklung und somit auch der chemischen Reaction durch den Einfluß einer Temperaturänderung, da bei gewöhnlicher Temperatur umgekehrt das Wasser, wenn auch langsam,

durch Chlor zersetzt wird unter Bildung von Salzsäure und Abscheidung von freiem Sauerstoff. Die betreffenden Wärmeentwicklungen sind folgende (siehe S. 291, 292 und unter „Bildungs- und Umsetzungswärmen"):

$$\text{bei } 200^0 \left\{ \begin{array}{l} (H^2,O) = 58235, \\ 2(H,Cl) = 44002, \end{array} \right.$$

also $(H^2,O) > 2(H,Cl)$, daher Zersetzung von Chlorwasserstoff und Bildung von Wasser. Umgekehrt bei Gegenwart von überschüssigem Wasser:

$$\begin{array}{c} \text{bei gewöhnlicher} \\ \text{Temperatur} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} (H^2,O,Aq) \;\ldots\; 68357, \\ 2(H,Cl,Aq) \;\ldots\; 78630, \end{array} \right.$$

also $2(H,Cl,Aq) > (H^2,O,Aq)$, daher Zersetzung von Wasser und Bildung von Chlorwasserstoff.

Die vorstehend aufgeführten Beispiele liefern den Nachweis, *daß die Möglichkeit einer Wärmeentbindung eine Bedingung ist für den Verlauf chemischer Umsetzungen.* Chemische Vorgänge, welche mit einer Wärmebindung verknüpft sind, wie die Trennung von Wasserstoff und Schwefel des Schwefelwasserstoffs und die Vereinigung von Jod mit Wasserstoff zu Jodwasserstoff (siehe S. 614), können für sich einzel nicht stattfinden. Man kann sie aber verwirklichen, wenn man sie als Glieder einer Kette von Vorgängen einschaltet, deren Summe eine Wärmeentbindung gibt, insofern dann die Wärmebindung eines Theils der Vorgänge überwogen wird durch die Wärmeentbindung des anderen Theils. Es gestattet also die Kenntniß der Wärmeverhältnisse bei chemischen Umsetzungen von vornherein ein Urtheil über die Ausführbarkeit einer gewissen Umsetzung und gibt bei deren directer Unausführbarkeit Mittel an die Hand, dieselbe auf Umwegen zu ermöglichen. Hierin liegt auch eine *hervorragende praktische Wichtigkeit thermochemischer Untersuchungen.*

Die beispielsweise angeführten Fälle der Abhängigkeit des Verlaufs chemischer Umsetzungen von der Möglichkeit einer Wärmeentbindung und der Umkehrung derselben unter Umständen, unter welchen auch das Zeichen der Wärmeentwicklung umschlägt, könnten unter Benutzung der nachfolgend mitgetheilten Wärmeentwicklungen noch bedeutend vermehrt werden. So z. B. durch die gelegentlich der „Neutralisationswärmen" des Schwefelwasserstoffs erwähnte Zersetzung und Rückbildung mehrerer Metallsulfide je nach der Concentration der ins Spiel kommenden Lösungen. Oder durch die unter „Bildungswärmen" besprochene Synthese der Ameisensäure aus CO und H^2O bei Gegenwart von Alkalien. Oder durch die S. 613 schon angedeutete und unter „Umsetzungswärmen" weiter ausgeführte gegenseitige Ersetzbarkeit von Jod, Brom und Chlor in ihren Verbindungen in der vorstehenden oder in der umgekehrten Reihenfolge, je nach der Wahl der mit Wärmeentbindung verknüpften Reactionen u. s. w., u. s. w.

Neutralisationswärmen.

Die *Neutralisationswärmen* von Basen durch Säuren hat J. Thomsen (*Pogg.* 143, 354 bis 396, 497 bis 534; im Ausz. *Deutsch. chem. Ges. Ber.* 1871, 586 bis 590, 308 bis 314; *J. B.* 1871, 99 bis 106; frühere einschlägliche Untersuchungen *Pogg.* 138, 65, 201, 497; *J. B.* 1869, 106 bis 117; *Pogg.* 139, 193 bis 224; *J. B.* 1870, 115 bis 131; Beschreibung des Versuchsverfahrens *Pogg.* 138, 68)

in umfassender Weise bestimmt für eine Temp. von 18°, indem zugleich die zu Grunde liegende Wärmeeinheit der Erwärmung der Gewichtseinheit Wasser um 1° bei etwa 18° entspricht. In den folgenden Tafeln sind die Werthe zusammengestellt und einige nichtbestimmte Glieder der verschiedenen Reihen in Analogie mit den bestimmten Gliedern abgeleitet und durch einen Stern unterschieden worden. Die Neutralisationswärme ist in allen Fällen auf 1 Mol. Schwefelsäure oder deren Aequivalent an anderen Säuren berechnet, so daß 1 Mol. der zweibasischen, aber 2 Mol. der einbasischen Säuren auftreten, zur Erleichterung des Vergleichs der Resultate. Die angewandte normale Concentration ist derart, daß jedem Molekül Schwefelsäurehydrat oder ihrem Aequivalent an anderen Säuren oder Basen 400 Moleküle Wasser als Lösungsmittel entsprechen, so daß für jedes Molekül des sich bildenden Salzes, welches z. B. dem Kaliumsulfat äquivalent ist, 800 Moleküle Wasser in Reaction treten. Nur in einzelnen Fällen, z. B. beim Strontian- und Kalkwasser, ist der Wassergehalt wegen der Schwerlöslichkeit dieser Oxyde größer. Die Wärmeentwicklung ist so angegeben, wie der Neutralisationsversuch zeigen würde, d. h. bei der Bildung eines unlöslichen Salzes ist die Wärmeentwicklung die Summe der Neutralisations- und der Präcipitationswärme. Es ist demnach z. B. die angeführte Wärme für das Baryumsulfat nicht unmittelbar vergleichbar mit derjenigen für das Kalksulfat, weil jenes sich niederschlägt, dieses aber gelöst bleibt.

Tafel I.

R	Schwefelsäure (R, H^2SO^4Aq)	Chlorwasserstoffsäure (R, 2HClAq)	Salpetersäure (R, $2HNO^3Aq$)	Essigsäure (R, $2C^2H^4O^2Aq$)
2LiOHAq	31290	27700	—	—
2NaOHAq	31380	27490	27360	26370
2KOHAq	31290	27500	27540	26430
2TlOHAq	31180	44340*	—	—
$2N(C^2H^5)^4OHAq$	31010	—	—	—
$Ba(OH)^2Aq$	36900*	27780	28260	26900
$Sr(OH)^2Aq$	30710	27630	—	—
$Ca(OH)^2Aq$	31140	27900	—	—
$Mg(OH)^2Aq$	31220	27690	27520	—
$2NH^3Aq$	28150	24540	24640	—
$2N(C^2H^5)^3Aq$	28340	25040	—	—
$Mn(OH)^2$	26480	22950	—	—
$Ni(OH)^2$	26110	22580	—	—
$Co(OH)^2$	24670	21140	—	—
$Fe(OH)^2$	24920	21390	—	—
$Cd(OH)^2$	23820	20290	20320	—
$Zn(OH)^2$	23410	19880	—	18030
$Cu(OH)^2$	18440	14910	24890	12820
$Pb(OH)^2$	21060*	14360*	15340	13120
CuO	18800	15270	15250	13180
HgO	—	19420	—	—
PbO	23500*	16790*	17770	15460
Ag^2O	14490	42380*	10880	—
$^2/_3Al(OH)^3$	20990	18640	—	—
$^2/_3Be(OH)^3$	16100	13640	—	—
$^2/_3Cr(OH)^3$	16440	13730	—	—
$^2/_3Au(OH)^3$	—	13680	—	—
$^2/_3Fe(OH)^3$	11250	11150	11200	7990

In den mit der Marke * bezeichneten Fällen ist das gebildete Salz unlöslich oder schwer löslich, und es addirt sich deßhalb zu der Neutralisationswärme die ganze oder ein Theil der Präcipitationswärme.

Tafel II (R, QAq).

R	Q				
	Unter-schwefelsäure $H^2S^2O^6$	Aether-schwefelsäure $2.HC^2H^5.SO^4$	Chlorsäure $2HClO^3$	Unter-phosphorige Säure $2(H.PH^2O^2)$	Schwefelwasserstoffsäure $2(H.SH)$
$2NaOHAq$ . .	27070	26930	27520	30320	15480
$2NH^3Aq$ . . .	—	—	—	—	12390
$Ba(OH)^2Aq$ . .	27760	27560	28050	30920	15750
$Mg(OH)^2$ . . .	27540	—	—	—	—
$Co(OH)^2$. . . .	—	21120	—	—	—
$Cd(OH)^2$ . . .	20360	—	—	—	—
$Cu(OH)^2$ . . .	—	14840	15550	—	—
$^2/_3Fe(OH)^3$ . .	—	—	10700	—	—

Tafel III. Normale Natronsalze.

Q		(2NaHOAq,QAq)
Fluorwasserstoffsäure	$2H.Fl$	32540
Schwefelsäure	$H^2.SO^4$	31380
Selensäure	$H^2.SeO^4$	30390
Unterphosphorige Säure	$2H.PO^2H^2$	30320
Schweflige Säure	$H^2.SO^3$	28970
Metaphosphorsäure	$2H.PO^3$	28750
Phosphorige Säure	$H^2.PO^3H$	28370
Oxalsäure	$H^2.C^2O^4$	28280
Chlorwasserstoffsäure	$2H.Cl$	27480
Bromwasserstoffsäure	$2H.Br$	27500
Jodwasserstoffsäure	$2H\ J$	27350
Chlorsäure	$2H.ClO^3$	27520
Salpetersäure	$2H.NO^3$	27360
Unterschwefelsäure	$H^2.S^2O^6$	27070
Selenige Säure	$H^2.SeO^3$	27020
Chlorplatinsäure	$H^2.PtCl^6$	27220
Fluorsiliciumsäure	$H^2.SiFl^6$	26620
Aetherschwefelsäure	$2H.C^2H^5SO^4$	26930
Ameisensäure	$2H.CHO^2$	26400
Essigsäure	$2H.C^2H^3O^2$	26310
Pyrophosphorsäure	$^1/_2H^4.P^2O^7$	26370
Orthophosphorsäure	$H^2.PO^4H$	27080
Orthoarsensäure	$H^2.AsO^4H$	27580
Citronensäure	$^2/_3H^3.C^6H^5O^7$	25470
Weinsäure	$H^2.C^4H^4O^6$	25310
Bernsteinsäure	$H^2.C^4H^4O^4$	24160
Chromsäure.	$H^2.CrO^4$	24720
Kohlensäure	$H^2.CO^3$	20180
Borsäure.	$H^2.B^2O^4$	20010
Unterchlorige Säure.	$2H.ClO$	19370
Schwefelwasserstoffsäure	$2H.SH$	15480
Cyanwasserstoffsäure	$2H.Cy$	5530
Zinnsäure	$^1/_2H^4.SnO^4$	4780
Kieselsäure	$^1/_2H^4.SiO^4$	2710

Die hier angegebene Neutralisationswärme ist für alle Säuren, auch für die Kohlensäure und Schwefelwasserstoffsäure, nur als verdünnte wässrige Lösung gültig.

Die Neutralisationswärmen der *Oxyd*hydrate des *Lanthans*, *Ceriums*, *Didyms*, *Yttriums* und *Erbiums* bei 18° sind auf indirectem Wege gefunden worden von J. Thomsen (*Deutsche Ges. Ber.* 1874, 31; *J. B.* 1874, 118):

	Atom-gewicht	für Schwefelsäure	für Chlorwasserstoffsäure	Differenz
Lanthan . . .	90·2	27470	25020	2450
Cerium . . .	92	26030	24160	1870
Didym	95	25720	23980	1740
Yttrium . . .	60·4	25070	23570	1500
		für Essigsäure		
Erbium . . .	114	18340	—	—

Zur Feststellung der *Basicität der Säuren* hat Thomsen bei den vorerwähnten Untersuchungen nicht allein die aufgeführten Neutralisationswärmen bestimmt, sondern die Base auf die Säuren in sehr verschiedenen Mengenverhältnissen einwirken lassen. Denn um den Charakter einer Säure festzustellen, sind wenigstens drei Bestimmungen nothwendig, nämlich die thermische Reaction bei äquivalenten Mengen und diejenigen bei Ueberschuß der Säure und bei Ueberschuß der Base. In den betreffenden nachfolgenden Zusammenstellungen sind die Ergebnisse auf die Molekularformeln bezogen, weil diese den physikalischen Eigenschaften der Körper besser entsprechen als die älteren Aequivalentformeln. — Die Concentration der Natronlösung ist für die Mehrzahl der Bestimmungen $NaOH + 200H^2O$; die Lösungen der Säuren enthalten ebenfalls für jedes Aequivalent 200 Moleküle Wasser, z. B. $NO^3H + 200H^2O$ und $SO^4H^2 + 400H^2O$. Der Kürze wegen ist das Molekül solcher Lösungen durch NO^3HAq und SO^4H^2Aq bezeichnet. — Die erste der beiden nachstehenden Tabellen enthält die Wärmeentwicklung, welche entsteht, wenn ein Molekül Natronhydrat auf verschiedene Quantitäten Säurehydrat reagirt; es ist diese Reaction durch die Formel $(NaOHAq, \alpha QAq)$ ausgedrückt, in der Q das Molekül der Säure und α die Anzahl der Säuremoleküle bezeichnet. Die zweite Tabelle enthält die Wärmeentwicklung bei der Reaction von einem Molekül Säurehydrat auf verschiedene Mengen Natronhydrat, welche Reaction durch die Formel $(\alpha NaOHAq, QAq)$ ausgedrückt wird, in der α die Anzahl Moleküle Natronhydrat bezeichnet. Die Größe der Moleküle ist die gewöhnlich angenommene, z. B. HCl, H^2S, B^2O^3, PH^3O^4, $P^2H^4O^7$ u. s. w. Als Einheit der Atomzahlen gilt H = 1 g und das Resultat drückt die Anzahl Wärmeeinheiten (1 g, 1° C.) aus, welche die durch die Formel bezeichneten Quantitäten bei der Reaction entwickeln, z. B. (NaOHAq, HClAq) = 13740 cal, d. h. es entwickelt ein Molekül in Wasser gelöstes Natronhydrat mit einem ebenfalls in Wasser gelösten Molekül Chlorwasserstoffsäure 13740 Wärmeeinheiten. In den nachstehenden Tabellen sind alle Größen in Hunderten von Wärmeeinheiten ausgedrückt, was durch die beiden Punkte hinter den Zahlen angedeutet wird; es nützt in der Regel nichts, die beiden letzten Ziffern mit aufzunehmen, weil sie nur in seltenen Fällen mit Genauigkeit bestimmt sind. Anstatt 13740 cal enthalten die folgenden Tabellen demnach 137··. Ebenfalls wird man für $(NaOHAq, NO^3HAq)$ = 13682 cal in den Tabellen die Zahl 137·· vorfinden. — Die Genauigkeit der in den Tabellen mitgetheilten Größen beträgt jedenfalls ein Procent, so daß für die Mehrzahl der Größen nur eine Abweichung von einer Einheit in der letzten Ziffer als größter Fehler zu betrachten ist.

Tabelle I (NaOHAq, αQAq):

Q = Ein Molekül		α					
Name	Formel	2	1	1/2	1/3	1/4	1/6
a) *Einbasische Säuren:*							
Chlorwasserstoffsäure . .	H.Cl	137··	137··	68·5··	.	.	.
Bromwasserstoffsäure . .	H.Br	137	137	68·5	.	.	.
Jodwasserstoffsäure . . .	H.J	136	137	68.5	.	.	.
Fluorwasserstoffsäure . .	H.Fl	160	163	82	.	.	.
Schwefelwasserstoffsäure[1]	H.SH	77	77	39	.	.	.
Cyanwasserstoffsäure . .	H.NC	28	28	14	.	.	.
Salpetersäure	$H.NO^3$	136	137	68	.	.	.
Unterphosphorige Säure .	$H.PH^2O^2$	154	152	76	.	.	.
Metaphosphorsäure . . .	$H.PO^3$	142	144	.	.	.	.
Ameisensäure	$H.CHO^2$	.	132	.	.	.	.
Essigsäure	$H.C^2H^3O$	132	132	66	.	.	.
b) *Zweibasische Säuren:*							
Fluorsiliciumwasserstoffs. .	$H^2.SiFl^6$	.	133	133	[2])	.	.
Chlorplatinwasserstoffsäure	$H^2.PtCl^6$	.	136	136	.	68··	46
Schwefelsäure	$H^2.SO^4$	142	146	155	.	78	.
Selensäure	$H^2.SeO^4$	.	148	152	.	76	.
Chromsäure	$H^2.CrO^4$	.	131	124	.	63	.
Schweflige Säure. . . .	$H^2.SO^3$	.	159	145	.	73	.
Selenige Säure	$H^2.SeO^3$	.	148	135	.	69	.
Unterschwefelsäure . . .	$H^2.S^2O^6$	.	.	135	.	.	.
Phosphorige Säure . . .	$H^2.PHO^3$	149	148	142	96··	.	.
Kohlensäure[3])	$H^2.CO^3$	.	110	101	.	51	.
Borsäure	$H^2.B^2O^4$	129	111	100	68	.	34
Kieselsäure	$H^2.SiO^3$	65	43	26	.	13·5	.
Zinnsäure	$H^2.SnO^3$	.	.	.	.	24	.
Oxalsäure	$H^2.C^2O^4$	138	138	141	.	71	.
Bernsteinsäure	$H^2.C^4H^4O^4$	.	124	121	.	61	.
Weinsäure	$H^2.C^4H^4O^6$	.	124	127	86	.	.
c) *Dreibasische Säuren:*							
Citronensäure	$H^3.C^6H^5O^7$	.	124	125	127	.	69
Orthophosphorsäure. . .	$H^3.PO^4$	147	148	135	113	.	59
Arsensäure	$H^3.AsO^4$	147	150	138	120	.	62
d) *Vierbasische Säuren:*							
Pyrophosphorsäure . . .	$H^4.P^2O^7$	.	144	143	.	132	91

[1]) Die Zahlen gelten für die Reaction der Säure in wässriger Lösung, ebenso wie die anderen Säuren.

[2]) Der gefundene Werth läßt sich nicht benutzen, wegen der Zersetzung der Säure durch einen Ueberschuß von Alkali.

[3]) Die Zahlen gelten für Kohlensäure in wässriger Lösung.

Tabelle II (αNaOHAq, QAq):

Q = Ein Molekül		α					
Name	Formel	$^1/_2$	1	2	3	4	6
a) *Einbasische Säuren:*							
Chlorwasserstoffsäure	H.Cl	68·5	137	137	.	.	.
Bromwasserstoffsäure	H.Br	68·5	137	137	.	.	.
Jodwasserstoffsäure	H.J	68	137	137	.	.	.
Fluorwasserstoffsäure	H.Fl	80	163	163	.	.	.
Schwefelwasserstoffsäure[1]	H.SH	39	77	78	.	.	.
Cyanwasserstoffsäure	H.NC	14	28	27	.	.	.
Salpetersäure	$H.NO^3$	68	137	137	.	.	.
Unterphosphorige Säure	$H.PH^2O^2$	77	152	153	.	.	.
Metaphosphorsäure	$H.PO^3$	71	144	.	.	.	.
Ameisensäure	$H.CHO^2$	.	132	. .	.	.	.
Essigsäure	$H.C^2H^3O^2$	66	132	132	.	.	.
b) *Zweibasische Säuren:*							
Fluorsiliciumwasserstoffs.	$H^2.SiFe^6$	.	133	266	.	.	.
Chlorplatinwasserstoffsäure	$H^2.PtCl^6$	.	136	272	.	272	273
Schwefelsäure	$H^2.SO^4$	71	146	310	.	310	.
Selensäure	$H^2.SeO^4$	.	148	304	.	304	.
Chromsäure	$H^2.CrO^4$	.	131	247	.	252	.
Schweflige Säure	$H^2.SO^3$	.	159	290	.	293	.
Selenige Säure	$H^2.SeO^3$	.	148	270	.	275	.
Unterschwefelsäure	$H^2.S^2O^6$	.	.	271	.	.	.
Phosphorige Säure	$H^2.PHO^3$	74	148	284	289	.	.
Kohlensäure[1]	$H^2.CO^3$	.	110	202	.	206	.
Borsäure	$H^2.B^2O^4$	64	111	200	205	.	206
Kieselsäure	$H^2.SiO^3$	32	43	52	.	54	.
Zinnsäure	$H^2.SnO^3$	.	.	.	.	96	.
Oxalsäure	$H^2.C^2O^4$	69	138	283	.	285	.
Bernsteinsäure	$H^2.C^4H^4O^4$	.	124	242	.	244	.
Weinsäure	$H^2.C^4H^4O^6$	.	124	253	258	.	.
c) *Dreibasische Säuren:*							
Citronensäure	$H^3.C^6H^5O^7$	.	124	250	382	.	416
Orthophosphorsäure	$H^3.PO^4$	73	148	271	340	.	353
Arsensäure	$H^3.AsO^4$	74	150	276	359	.	374
d) *Vierbasische Säuren:*							
Pyrophosphorsäure	$H^4.P^2O^7$	.	144	286	.	527	545

[1]) Gültig für die Säure in wässriger Lösung.

1. Aus der Tabelle I geht nach THOMSEN als allgemein gültiges Gesetz für sämmtliche Säuren hervor: a) wenn ein Molekül Natronhydrat in wässriger Lösung auf eine Säure reagirt, so ist die Wärmeentwicklung sehr nahe proportional der Säuremenge, bis diese 1, $^1/_2$, $^1/_3$ oder

$^1/_4$ Molekül beträgt, je nachdem die Säure eine ein-, zwei-, drei- oder vierbasische ist; b) wenn aber die Säuremenge die zur Bildung des normalen Salzes nöthige Menge übersteigt, so zeigt sich ein Unterschied zwischen den Säuren, indem die durch den Ueberschuß der Säure hervorgebrachte Wärmetönung entweder Null, positiv oder negativ wird. (Vergl. bezüglich der eingehenderen Untersuchung und Erklärung dieses Verhaltens Berthelot, S. 627.) 2. Aus der Tabelle II geht in Uebereinstimmung mit dem eben entwickelten hervor: a) wenn ein Molekül einer Säure in wässriger Lösung auf Natronhydrat reagirt, so steigt die Wärmeentwicklung in einer Mehrzahl von Fällen annähernd proportional der Natronmenge, bis diese 1, 2, 3 oder 4 Moleküle Natronhydrat beträgt, je nachdem die Säure eine ein-, zwei-, drei- oder vierbasische ist; b) wird aber die Menge des Natrons über diese Größe hinaus vermehrt, so tritt keine bedeutende Aenderung in der Wärmetönung hervor. 3. Wenn auf anderem Wege die Größe des Moleküls bestimmt worden ist, läßt sich durch diese Art der Untersuchung ganz bestimmt die Basicität der Säure, wenn sie überhaupt eine solche besitzt, bestimmen.

Die obigen thermischen Beobachtungen bezüglich der *Schwefelwasserstoffsäure* (siehe S. 620 u. 621) thuen dar, daß bei der angewandten Verdünnung kein Schwefelnatrium in beträchtlicher Menge, sondern vorwiegend Schwefelwasserstoffschwefelnatrium gebildet wird, in welches sich auch schon gebildetes Na^2S mit Wasser bei wachsender Menge des letzteren in zunehmendem Grade umsetzt (siehe S. 551). Deßhalb darf aber der Schwefelwasserstoff ebensowenig zu den einbasischen Säuren gezählt werden, wie etwa die Chlorwasserstoffsäure für weniger als einbasisch anzugeben ist, weil sie in verdünnteren Lösungen z. B. von Eisenoxyd weniger als 1 Aeq. bindet (siehe S. 549), oder die Essigsäure für nicht ganz einbasisch, weil sie eine äquivalente Menge Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur und Natron wenigstens bei 100° nicht vollständig zu binden vermag (siehe S. 547).

Eine wässrige Lösung von feingepulverter *arseniger Säure* in 400 Mol. Wasser ($As^2O^3 + 400H^2O$) gab bei der *Neutralisation* durch Lösungen von *Natron* (1 Mol. in 400, 200 und 100 Mol. Wasser bei den verschiedenen Versuchen) nach J. Thomsen (*Deutsche Ges. Ber.* 1874, 935; *J. B.* 1874, 117) folgende Wärmeentwicklungen:

a	(As^2O^3Aq, aNaOHAq)	Unterschiede
1	7300	
		6480
2	13780	
		1290
3	15070	
		510
4	15580	

Hiernach trete die arsenige Säure As^2O^3 in wässriger Lösung als zweibasische schwache Säure auf und seien ihre Salze mit größerem Gehalt an Base als basische Salze zu betrachten, während sich bei der phosphorigen Säure (s. S. 620) der zweibasische Charakter des Moleküls PO^3H^3 zeige. Die Wärmeentwicklung (As^2O^3Aq, 4HClAq) beträgt nur 160 cal.

Für die Neutralisationswärme der *Ueberjodsäure* hat J. Thomsen (*Deutsche Ges. Ber.* 1873, 2; *J. B.* 1873, 100) folgende Zahlenwerthe erhalten:

n	(JO^6H^5Aq, nKOHAq)	m	(mJO^6H^5Aq, KOHAq)
1	5150	$^1/_5$	6410
$^3/_2$	16560	$^1/_3$	9910
2	26590	$^2/_5$	11290
$^5/_2$	28230	$^1/_2$	13300
3	29740	$^2/_3$	11010
5	32040	1	5150

Demnach ist die Grenze der normalen Neutralisation erreicht, wenn 1/2 Molekül der Säure für jedes Molekül Alkali zugegen ist.

Die Untersuchungen über die *Neutralisation* hat J. THOMSEN (*J. pr. Chem.* 1876 [2], 13, 241 bis 270) neuerdings durch einige weitere Versuche bereichert und auf die allgemeinen Hauptergebnisse einen Rückblick geworfen. Während die Neutralisationswärme der *Alkalien*, mit Einschluß von Thalliumhydrat, und *alkalischen Erden* große Verschiedenheit zeigt, wenn man diese Körper als Anhydride oder als Hydrate in Säuren löst, verschwinden alle Ungleichheiten, wenn man die Neutralisationswärme der wässrigen Lösungen derselben untersucht und wenn die resultirenden Verbindungen als Lösungen verbleiben. In diesem Falle beträgt die Wärmeentwicklung bei der Neutralisation von 2 Aeq. Base für Chlorwasserstoffsäure 27500 cal und für Schwefelsäure 31300 cal. Es sind diese Werthe die *wahre Neutralisationswärme* der erwähnten Basen. Ganz dieselbe Neutralisationswärme zeigen die sich dem Kalihydrat anschließenden zusammengesetzten Basen: *Tetramethylammoniumhydrat*, *Triäthylsulfinhydrat* und *Platodiaminhydrat*. Dagegen ist die Neutralisationswärme des *Ammoniaks* bedeutend geringer: für Schwefelsäure 28150 cal, und für Chlorwasserstoffsäure 24540 cal. Dieselbe ändert sich nicht, wenn für H Alkoholradikale der Reihe C_nH_{2n+1} substituirt werden: für *Triäthylamin* ist die Neutralisationswärme beziehungsweise 28340 und 25040 cal. Die *aromatischen Amine* zeigen dagegen eine bedeutend geringere Neutralisationswärme: für 2 Mol. *Anilin* und *Toluidin* beträgt sie für Chlorwasserstoff nur 15000 bis 16000 cal. Auch das *Hydroxylamin* gibt mit Chlorwasserstoffsäure nur 18500 cal. Auch für die sauerstoffhaltigen organischen Basen wird die Neutralisationswärme des Typus herabgedrückt: es hat z. B. das *Methylchininhydrat* etwa 20000 cal für Chlorwasserstoffsäure, während dem *Tetramethylammoniumhydrat* 27500 cal entspricht; das *Triäthylstibinoxyd* gab mit 1 Mol. Schwefelsäure nur 3650 cal. Weit größer noch wird der Unterschied, wenn die sauerstoffhaltigen Radikale wahre Säureradikale sind, wie bei den *Amiden:* für 1 Mol. *Harnstoff* ist die Neutralisationswärme nur 130 cal.

Während die *wahre* Neutralisationswärme der *Chlor-*, *Brom-* und *Jodwasserstoffsäure* für jede Gruppe der Basen sich gleich groß herausstellt, ist die *scheinbare* Neutralisationswärme höchst verschieden für diese drei Säuren, wenn die Base eine unlösliche Haloïdverbindung bildet. Sie wird dann am kleinsten für die Chlor-, am größten für die Jodverbindungen. Dieses ist z. B. der Fall bei der Neutralisation dieser Säuren durch PbO, Tl^2O, Ag^2O, Hg^2O, Cu^2O und Au^2O, welche Oxyde alle nur eine geringe Affinität für Wasser besitzen.

Den sehr bedeutenden *Einfluß der Temperatur auf die Wärmeentwicklung bei chemischen Vorgängen auf nassem Weg* erörtert auch J. THOMSEN (*Deutsche Ges. Ber.* 1873, 1330 bis 1345; 1876, 307; *J. B.* 1873, 64). [Vergl. auch BUSSY und BUIGNET S. 514; BERTHELOT S. 514, 539, 542, und insbesondere BERTHELOT's frühere betreffende allgemein gültige Entwicklung S. 287.] Hiernach haben alle Ergebnisse thermochemischer Bestimmungen auf nassem Weg nur für die besondere Versuchstemperatur Gültigkeit, als welche THOMSEN für gewöhnlich $+ 18^0$ C. wählte. Für die Berechnung der Wärmeentwicklung für eine andere Temperatur ist die Kenntniß der specifischen Wärmen (s. S. 492 ff.) der reagirenden und der resul-

tirenden Flüssigkeiten nothwendig. In nachstehender Tabelle ist die aus directen Neutralisationsversuchen bei verschiedenen Temperaturen erhaltene Aenderung φ der *Neutralisationswärme* für jeden Grad, um welchen die Temperatur der auf einander einwirkenden Flüssigkeiten steigt, zusammengestellt mit der aus den specifischen Wärmen berechneten. Nimmt man an, daß die Aenderung der Neutralisationswärme mit der Aenderung der Temperatur proportional sei, was zwischen nicht sehr weit von einander liegenden Temperaturen wohl ohne namhaften Fehler geschehen kann, so erhält man die Neutralisationswärme bei der Temperatur t aus der Neutralisationswärme bei 0° durch die Formel $R_t = R_0 + \varphi t$:

Zusammensetzung der entstehenden Lösung	φ bestimmt durch Neutralisation	φ bestimmt aus den spec. Wärmen	Neutralisationswärme bei t°
$Na^2SO^4 + 401H^2O$	— 27 cal	— 29 cal	(32306 — 27 t) cal
$(NH^4)^2SO^4 + 401H^2O$	69	65	(27790 + 69 t)
$NaCl + 201H^2O$	— 43	— 45	(14683 + 43 t)
$NH^4Cl + 201H^2O$	2·6	— 3	(12515 + 2·6 t)

Die nachverzeichneten *Neutralisationswärmen* von Basen durch Säuren sind von BERTHELOT (*Compt. rend.* 78, 1177; *Chem. Centr.* 1874, 364; *J. B.* 1874, 116) beobachtet worden. Die Bestimmungen, bei welchen amorphe Niederschläge auftreten, wie Metalloxyde und Metallsulfide, besitzen eine geringere Genauigkeit wegen der allmählichen Cohäsionsänderung (s. Tabelle S. 625).

Die Neutralisationswärmen des *Schwefelwasserstoffs* durch verschiedene Basen hat BERTHELOT (*Compt. rend.* 78, 1175 bis 1180 und 1247 bis 1254; *J. B.* 1874, 118) mitgetheilt in einer thermochemischen Untersuchung über die Sulfide:

$^1/_2Na^2O$ (1 Aeq. in 2 l)	$+ {}^1/_2H^2S$	(gelöst in 8 l) . . .	3850
NH^3 „	$+ {}^1/_2H^2S$	„ . . .	3100
$^1/_2BaO$ (1 Aeq. in 5 l)	$+ {}^1/_2H^2S$	„ . . .	3900
$^1/_2MnO$ (gefällt)	$+ {}^1/_2H^2S$	„ . . .	5100
$^1/_2FeO$ „	$+ {}^1/_2H^2S$	„ . . .	7300
$^1/_2ZnO$ „	$+ {}^1/_2H^2S$	„ . . .	9600
$^1/_2PbO$ „	$+ {}^1/_2H^2S$	„ . . .	13300
$^1/_2CuO$ „	$+ {}^1/_2H^2S$	„ . . .	15800
$^1/_2HgO$ „	$+ {}^1/_2H^2S$	„ . . .	24350
$^1/_2Ag^2O$ „	$+ {}^1/_2H^2S$	„ . . .	27900

Vergleicht man diese Wärmeentwicklungen mit den Neutralisationswärmen der Basen durch andere Säuren, wie Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Essigsäure (s. S. 625), so findet man, daß bei der Einwirkung der Alkalisulfide auf die Metallsalze immer Wärmeentbindung stattfindet.

Zudem läßt in allen Fällen, wo die Rechnung ausführbar war, die Wärmeentwicklung bei Entstehung der Metallsulfide aus ihren *festen* (vergl. S. 612 und unter „Constitution von Lösungen") Componenten dieselben Umwandlungen voraussehen, wie die Rechnung für den gelösten Zustand.

$(C^2H^3O^2)^2Zn + NH^3,H^2S = C^2H^4O^2,NH^3 + C^2H^4O^2$ (fest) $+ ZnS$ 17900
$(C^2H^3O^2)^2Cu +$ „ CuS 25900
$(C^2H^3O^2)^2Pb +$ „ PbS 19200

Die Bildung der gelösten Alkalisulfide gibt eine viel geringere Wärmeentbindung als diejenige der Chloride, Sulfate, Acetate u. s. w.; dem entsprechend werden auch jene Sulfide ganz oder fast ganz zersetzt durch verdünnte Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure. Die

thermischen Bestimmungen ergaben, daß die bei dieser Einwirkung entbundene Wärmemenge nahezu gleich dem Unterschied zwischen den Neutralisationswärmen der beiden betreffenden Säuren durch die alkalische Base ist.

Die Reactionen des *Schwefelwasserstoffs* auf die *Metallsalze* sind je nach der Natur der Metalle und Säuren, sowie auch nach der Concentration der Flüssigkeit sehr verschieden. Der Schwefelwasserstoff fällt die verdünnten Lösungen der Blei-, Kupfer-, Quecksilber- und Silbersalze, wobei stets Wärme frei wird, wie dies die Rechnung auch für das feste und wasserfreie Salz ergibt. Der gasförmige Schwefelwasserstoff gibt mit den festen Acetaten von Blei und Kupfer eine Wärmeentbindung, zersetzt sie demgemäß; für die Chloride des Bleies, Kupfers und Quecksilbers dagegen erhält man negative Werthe. Die letztgenannten Chloride werden also durch Schwefelwasserstoff nur in verdünnter Lösung zersetzt, während umgekehrt gasförmiger Chlorwasserstoff und auch rauchende Salzsäure die entsprechenden Sulfide zersetzt. In gleicher Weise wird festes Silbersulfid durch gasförmigen Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff unter in vorstehender Reihenfolge steigender Wärmeentbindung zersetzt. Auch Schwefelantimon [Berthelot (*Compt. rend.* 1873, 76, 744)] wird bei gewöhnlicher Temperatur durch Salzsäure, welche die Concentration $HCl + 6H^2O$ überschreitet, unter Wärmeentbindung zersetzt. Verdünnt man die entstandene Flüssigkeit durch Zusatz von Wasser über die erwähnte Grenze, so veranlaßt der gelöst gebliebene Schwefelwasserstoff die Rückbildung von gelbem Schwefelantimon.

Für die fünf ersten Glieder der *Säuren der Fettreihe* hat Berthelot (*Ann. chim. phys.* 1875 [5], 6, 325; *J. B.* 1875, 70) die Neutralisationswärmen bestimmt:

CH^2O^2 (1 Aeq. in 2 l)	+ $^1/_2Na^2O$ (1 Aeq. in 2 l)	+ 13380
$C^2H^4O^2$ „	+ „ „	+ 13330
$C^2H^4O^2$ „	+ NH^3 „	+ 11900
$C^2H^4O^2$ „	+ $^1/_2BaO$ (verdünnt)	+ 13400
$C^3H^6O^2$ (1 Aeq. in 4 l)	+ „ „	+ 13400
$C^4H^8O^2$ „	+ $^1/_2Na^2O$ (1 Aeq. in 4 l)	+ 13660
$C^5H^{10}O^2$ (1 Aeq. in 5 l)	+ „ (1 Aeq. in 5 l)	+ 13980

Bei Abwesenheit von Wasser und für den festen Zustand ergaben sich bei der Bildung der Salze nach der Gleichung:

$$C^nH^{2n}O^2 + ROH = C^nH^{2n-1}RO^2 + H^2O$$

nachstehende Werthe:

	+ HCl	+ NO^3H	+ $C^2H^4O^2$	+ $\frac{SO^4H^2}{2}$
$^1/_2Na^2O$ (1 Aeq. in 2 l)	+ HCl (1 Aeq. in 2 l) 13700	+ NO^3H (1 Aeq. in 2 l) 13700	+ $C^2H^4O^2$ (1 Aeq. in 2 l) 13300	+ $\frac{SO^4H^2}{2}$ (1 Aeq. in 2 l) 15850
NH^3	„ 12450	„ „ 12500	„ „ 12000	„ „ 14500
$^1/_2BaO$ (1 Aeq. in 5 l)	„ 13850	„ „ 13900	„ „ 13500	„ (Niederschlag) 18400
$^1/_2MnO$ (Niederschlag)	+ HCl (1 Aeq. in 4 l) 11800	„ „ —	„ (1 Aeq. in 4 l) 11000	„ (1 Aeq. in 4 l) 13500
$^1/_2FeO$ „	„ 10700	„ „ —	„ geschätzt: 9900	„ „ 12500
$^1/_2ZnO$ „	„ 9800	„ (1 Aeq. in 4 l) 9800	„ „ 7850	„ „ 11700
$^1/_2PbO$ „	(sehr verdünnt) 7700 (PbCl krystallisirt) 9700	„ „ 7700	„ „ 6600	„ (Niederschlag) 10700
$^1/_2CuO$ „	+ HCl (1 Aeq. in 4 l) 7500	„ „ 7500	„ „ 6200	„ „ 9200
$^1/_2HgO$ „	„ 9450	„ „ —	„ „ —	„ „ —
$^1/_2Ag^2O$ „	„ —	„ „ 5200	„ „ —	„ „ —

	alle Körper fest	Säure und Wasser flüssig
$CHNaO^2$ . . .	+ 22600 . . .	+ 23500
$C^2H^3NaO^2$ . .	+ 18300 . . .	+ 19000
$C^4H^7NaO^2$ . .	— . . .	+ 18300
$C^5H^9NaO^2$ . .	— . . .	+ 15900

Ferner für das Natriumtriacetat:
$3C^2H^4O^2$ (flüssig) + NaOH (fest) = Triacetat (fest) + Wasser (flüssig) . + 28700
$2C^2H^4O^2$ (flüssig) + $C^2H^3NaO^2$ (fest) = Triacetat (fest) . . . . + 9700

Die Neutralisationswärmen einiger *fetten Säuren* in Lösungen bestimmte W. Louguinine (*Compt. rend.* 80, 568; *J. B.* 1875, 69):

	Neutralisationswärme durch Kali
1 Mol. Ameisensäure (Berthelot)	13300
„ Essigsäure „	13400
„ Buttersäure (Louguinine)	14300
„ Isobuttersäure „	14300
„ Valeriansäure aus Baldrian (Louguinine) .	14400
„ „ durch Oxydation „ .	14500
„ Trimethylessigsäure (Louguinine)	13900

Die Wärmeentwicklung bei Bildung von Kalium- und Natrium*acetat*, sowie von Kalium- und Natrium*trichloracetat* hat B. Louguinine (*Deutsche Ges. Ber.* 1873, 563; *Bull. soc. chim.* [2] 20, 342; *J. B.* 1873, 106) bestimmt behufs Erkennung des Einflusses der in das Säuremolekül eingetretenen Haloïdatome. Die angewandten Alkalilösungen waren 0·75- bis 2-proc. und zersetzten die Trichloressigsäure nicht. Die beim Lösen in Wasser frei werdende Wärme hat betragen: für reine Essigsäure (Schmelzp. 16·5°, Siedep. 118°) 369 cal, für reine Trichloressigsäure 2900 cal. Beim Lösen von Essigsäure in Aetzkali sind gefunden worden 13499 cal, in Aetznatron 13468 cal; beim Lösen von Trichloressigsäure in Aetzkali 14235 cal, in Aetznatron 14166 cal. Folglich ist die bei Bildung von Kali- und Natronsalzen frei werdende Wärmemenge nicht blos durch den Typus oder die Constitution der Säure bedingt, sondern auch durch die darin enthaltenen Elemente.

Die *Citronensäure* ergab sich auch (vergl. S. 621) nach thermischen Beobachtungen von Berthelot und Louguinine (*Compt. rend.* 81, 909 bis 915; *J. B.* 1875, 68) als eine dreibasische Säure im wahren Sinne des Worts, indem die bei ihrer Sättigung entwickelten Wärmemengen der Anzahl der eingetretenen Metallatome proportional sind:

$C^6H^8O^7 + {}^1/_2Na^2O$ . . . 12600,
„ $+ {}^2/_2Na^2O$ . . . 25540 = 2 . 12770,
„ $+ {}^3/_2Na^2O$ . . . 38760 = 3 . 12920.

Anders verhält sich die *Phosphorsäure*, welche keine eigentliche dreibasische Säure ist, denn die Vertretung der drei Wasserstoffatome durch Natrium entwickelt nicht dieselbe Wärmemenge (vergl. S. 621):

		Unterschiede
$PO^4H^3 + {}^1/_2Na^2$	14680	
		11750
„ $+ {}^2/_2Na^2$	26330	
		7260
„ $+ {}^3/_2Na^2$	33590	
		1610
„ $+ {}^4/_2Na^2$	35200	
„ $+ {}^5/_2$ oder ${}^6/_2Na^2O$.	35500	

Folgende Neutralisationswärmen der *Aethylschwefelsäure* wurden bestimmt von Berthelot (*Compt. rend.* 1876, 82, 246):

$C^2H^4(H^2SO^4)$ (verd.) + ${}^1/_2Na^2O$ (verd.) . . . + 13700,
$C^2H^4(H^2SO^4)$ (verd.) + ${}^1/_2BaO$ (verd.) . . . + 13900.

Auch die Wärmewirkungen bei der Bildung von *Salzen der Pikrinsäure* und *Benzoësäure* in gelöstem und festem Zustand aus gelösten und festen Bestandtheilen hat Berthelot (*Ann. chim. phys.* 1873 [4], 29, 328 bis 350; *J. B.* 1873, 108) erforscht und in nachstehender Tabelle zusammengefaßt:

	Kali-		Natron-		Ammoniak-	
	Pikrat	Benzoat	Pikrat	Benzoat	Pikrat	Benzoat
Säure gelöst, Base gelöst, Salz gelöst	13700	13600	13800	13500	12700	12200
„ fest, „ „ „ „	6600	7100	6700	7000	5600	5700
„ gelöst, „ „ „ fest	23700	15100	20200	12700	21400	14900
„ fest, „ „ „ „	16600	8600	13100	6200	14300	8400
„ „ „ fest, „ „	29100	21100	22900	16000	22900	17000

Die Wärmeentwicklungen bei der Umwandlung von fester Säure und fester Base in festes Salz, welche nach Berthelot's (s. S. 630) Ansicht für die in Lösungen stattfindenden Vorgänge vorwiegend maßgebend sind, betragen:

	Kaliumsalz	Natriumsalz
Sulfat . . .	40600 . . .	34700
Acetat . . .	21900 . . .	18500
Benzoat . .	22500 . . .	17400
Pikrat . . .	30500 . . .	24300.

Die Neutralisationswärme der *Benzolsulfosäure* hat Berthelot (*Compt. rend.* 1876, 82, 189) bestimmt bei 13°:

$C^6H^6SO^3$ (in $550H^2O$) + $^1/_2BaO$ (1 Aeq. in 6 l) . . + 13700,
$C^6H^6SO^3$ „ + $^1/_2Na^2O$ (1 Aeq. in 2 l) . . + 13600.

Diese Zahlen stimmen überein mit denjenigen für Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Essigsäure u. s. w.

Constitution von Lösungen.

Die allgemeineren Ergebnisse der seitherigen thermochemischen Untersuchungen über die *Constitution gelöster Salze und Säuren* seien der Betrachtung einiger nachfolgenden besonderen Fälle vorausgeschickt in abgekürzter Form der Darstellung von Berthelot (*Compt. rend.* 1875, 81, 844; *J. B.* 1875, 72). Die relative Stärke der Säuren und der Basen kann geschätzt werden nach dem verschiedenen Zersetzungsgrad der Salze durch wachsende Wassermengen, welcher durch Entbindung oder Bindung von Wärme sich kund gibt. Die in geeigneten Wassermengen gelösten *starken Säuren* und *starken Basen* bilden bei der Vereinigung zu gleichen Aequivalenten neutrale beständige Salze unter Entbindung einer für die verschiedenen Säuren und Basen dieser Klasse nahezu gleichen Wärmemenge (s. S. 625), welche sich kaum ändert durch weiteren Zusatz von Wasser oder einer mit der vorhandenen identischen oder von ihr verschiedenen Base. Hierhin gehören die *Chloride*, *Nitrate* und *neutralen Sulfate der fixen Alkalien.* Zum Unterschied hiervon bilden die *schwachen Säuren* selbst mit den starken Basen durch Wasser zersetzbare Salze. Diese Zersetzung nimmt zu mit der Wassermenge und ab mit der Menge überschüssiger Base oder Säure. Der Verlauf dieser Zersetzung ist nicht immer der gleiche. Bald nimmt dieselbe zu, sei es unbegrenzt, sei es bis zu einer bestimmten Grenze, mit dem Was-

serzusatz, wie die Beobachtungen an den *Boraten*, *Carbonaten*, *Cyaniden*, *Sulfiden*, *Phenaten* der Alkalien und selbst an den *Acetaten*, *Butyraten*, *Valerianaten*, welche den Uebergang zwischen den Salzen der starken Säuren und denjenigen der schwachen Säuren bilden, lehren. Bald ist im Gegentheil die Zersetzung des neutralen Salzes fast vollständig durch den ersten Wasserzusatz, so daß das Thermometer sofort eine Wärmebindung anzeigt, welche der Wärmeentbindung bei der anfänglichen Bildung des neutralen Salzes nahezu gleichkommt: so bei den *Alkoholaten* der Alkalien, die sich vom gewöhnlichen Alkohol, dem Mannit, dem Glycerin u. s. w. (*Ann. chim. phys.* [4] 29, 291 u. 461; s. S. 634) ableiten. Die zersetzende Wirkung des Wassers tritt bei Salzen der *schwachen Basen*, wie der Metalloxyde, selbst mit starken und noch mehr mit schwachen Säuren (*Ann. chim. phys.* [4] 29, 458, 467, 474; 30, 145) deutlich hervor. Die *Ammoniaksalze* mit starken Säuren geben schon einige Anzeichen von Zersetzung, welche sich vielmehr mit schwachen Säuren äußert. So wird das neutrale Carbonat und Phenat (s. S. 635) des Ammoniaks viel rascher durch Wasser zersetzt, als die Carbonate und Phenate der fixen Alkalien, und es findet zwischen gelösten Alkalicarbonaten und dem Nitrat, Chlorid, Sulfat des Ammoniaks eine doppelte Umsetzung unter Bildung von Ammoniumcarbonat und Vereinigung der starken Base mit der starken Säure zu dem beständigsten Salz (*Ann. chim. phys.* [4] 29, 503) statt. — BERTHELOT geht noch näher auf den Einfluß ein, welchen das vorbesprochene Verhalten der Salze gegen Wasser z. B. auf die Bildung unlöslicher Salze durch doppelte Umsetzung, sowie auf die Farbenreactionen der Säuren und Salze ausübt.

Die *Constitution der gelösten sauren Salze* hat BERTHELOT (*Compt. rend.* 1872, 75, 207, 263; *J. B.* 1872, 85) auf thermochemischem Wege ermittelt. Die sauren Salze der *einbasischen Säuren* werden beim Lösen in Wasser vollständig oder fast vollständig zersetzt, während diejenigen der zweibasischen Säuren nur eine theilweise Zersetzung erleiden, welche mit den Mengen von Wasser, Säure und neutralem Salze sich ändert. Dieses Ergebniß über den Zustand der Salze in ihren Lösungen schien auch schon aus früheren Versuchen von BERTHELOT und SAINT-MARTIN (*Compt. rend.* 69, 464; *J. B.* 1869, 49) über deren Vertheilung zwischen zwei Lösungsmitteln hervorzugehen. Es wurden jetzt die getrennten Lösungen von je 1 Aeq. der einbasischen Säuren und der entsprechenden Salze in je 2 l Flüssigkeit vermischt:

KCl + HCl	— 30	$NO^3K + NO^3H$ . . .	+ 10
NaCl + HCl	— 30	$NO^3Na + NO^3H$ . . .	— 40
AmCl + HCl	— 40	$NO^3Am + NO^3H$ . . .	+ 20

Alle diese Zahlen sind von der nämlichen Ordnung und Größe, wie die Einwirkung des Wassers auf die einzelnen Säuren oder Salze und übersteigen kaum die Versuchsfehler. Daher fehlt jedes thermische Anzeichen für das Bestehen gelöster saurer Salze, welche die *einbasischen Säuren* bilden könnten.

Zwischen den *zweibasischen Säuren* und deren neutralen Salzen besteht eine eigenthümliche Reaction, wie nachfolgende Beobachtungen lehren:

$^1/_2SO^4K^2$ (87 g in 1 l)	+ $^1/_2SO^4H^2$	(49 g in 1 l) . . .	— 1230
„	+ $1SO^4H^2$	„ . . .	— 1590
„	+ $^5/_2SO^4H^2$	„ . . .	— 1840
„	+ $5SO^4H^2$	„ . . .	— 1900.

Die Wärmeabsorption nimmt zu mit der Schwefelsäuremenge, wie es scheint bis zum Grenzwerth — 2000, welcher der vollständigen Umwandlung von 1 Aeq. neutralem schwefels. Kali in das saure Salz entspräche. Annähernd die nämliche Ziffer ergibt sich, wenn die Schwefelsäure durch einen größeren Ueberschuß von neutralem Sulfat vollständig in Disulfat umgewandelt wird:

$^1/_2SO^4H^2$ (49 g in 1 l) + $^1/_2SO^4K^2$ (87 g in 1 l) . . . — 1260
„ + $1SO^4K^2$ „ . . . — 1700,
„ + $^5/_2SO^4K^2$ „ . . . — 1990,
„ + $5SO^4K^2$ „ . . . — 2200.

Die Abänderung der Wassermengen lieferte folgende Werthe:

$^1/_2SO^4K^2$ (1 Aeq. in 1 l) + $^1/_2SO^4K^2$ (1 Aeq. in 1 l) . . . — 1230,
„ (1 Aeq. in 2 l) + „ (1 Aeq. in 2 l) . . . — 1040,
„ (1 Aeq. in 4 l) + „ (1 Aeq. in 4 l) . . . — 980,
„ (1 Aeq. in 10 l) + „ (1 Aeq. in 10 l) . . . — 800 ungefähr.

Die Wärmeabsorption ist um so geringer, je verdünnter die Lösungen sind. Setzt man voraus, daß sie der Bildung einer gewissen Menge Disulfat entstammt, so ist die Menge dieses Salzes um so geringer, je beträchtlicher die Wassermenge ist. Nimmt man den Werth — 2000, als die vollständige Verbindung darstellend, an, so würde 1 Aeq. Disulfat bei der Lösung in 2 l Wasser zu ungefähr $^1/_3$, in 20 l ein wenig mehr als zur Hälfte zersetzt werden. In Folge dieser fortschreitenden Zersetzung entbindet die Lösung des Kaliumdisulfats Wärme bei der Verdünnung mit Wasser entgegen dem gewöhnlichen Verhalten der neutralen und beständigen Salze. So z. B. entwickelt eine Lösung von 40 g des Salzes in 1 l bei der Verdünnung mit seinem gleichen Volum Wasser für 1 Aeq. + 330 cal, während die gleiche Verdünnung äquivalenter Lösungen des Kaliumsulfats und der Schwefelsäure getrennt genommen nur eine Gesammtmenge von nahe + 60 geben. Die theilweise Zersetzung des gelösten Kaliumdisulfats in freie Säure und Kaliumsulfat wird noch bestätigt durch die beim Erkalten erfolgende Ausscheidung von krystallisirtem neutralem Sulfat aus heiß bereiteten Lösungen des Disulfats. Da dieser Ausscheidung durch alleinigen Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure vorgebeugt werden kann, so ist sie nicht einzig durch die geringere Löslichkeit des Kaliumsulfats bedingt.

Ein entsprechendes Verhalten zeigt die *Oxalsäure*, sowohl einerseits bei Einwirkung überschüssiger Oxalsäure auf oxals. Natron als auch andererseits bei Einwirkung des neutralen Salzes auf die Säure. Der Grenzwerth für die Wärmeentwicklung bei der vollständigen Bildung des sauren Salzes $C^2Na^2O^4, C^2H^2O^4$ scheint bei etwa — 1200 cal zu liegen:

$C^2Na^2O^4$ (33·5 g in 1 l) + $C^2H^2O^4$ (22·5 g in 1 l) . . . . . — 790,
„ + $2C^2H^2O^4$ „ . . . . . — 980,
„ + $4C^2H^2O^4$ „ . . . . . — 1140,
$C^2H^2O^4$ (22·5 g in 1 l) + $C^2Na^2O^4$ (33·5 g in 1 l) . . . . — 880,
„ + $2C^2Na^2O^4$ „ . . . . — 1060,
„ + $4C^2Na^2O^4$ „ . . . . — 1240.

Nach diesen Thatsachen stellt sich zwischen dem Wasser und dem gebildeten sauren Salz der zweibasischen Säure einerseits und andererseits der Säure selbst und dem neutralen Salz ein gewisses von den relativen Mengen der Componenten abhängiges Gleichgewicht her, in Folge dessen die vier Körper in den Lösungen neben einander bestehen.

Der Grund der Wärmebindung bei der *Bildung eines gelösten Disulfats*, welches ja eine wirkliche chemische Verbindung ist, liegt in dem Ineinandergreifen der Wirkungen mehrerer Vorgänge, deren hauptsächlichster, nämlich die Bildung des Disulfats, für sich allein betrachtet wirklich eine beträchtliche Wärmeentbindung erzeugt.

1. Die Lösung von SO^4K^2 (1 Th. + 50 Th. Wasser) entwickelte für 1 Aeq. Salz . . . . —3020
Eine mit $11^1/_2$ Th. Wasser bereitete Lösung entwickelte beim Verdünnen mit seinem gleichen Wasservolum . . . . . — 110
Bei weiterem Zusatz eines neuen Wasservolums . . . . . — 40
Die Lösung in $11^1/_2$ Th. Wasser beim Verdünnen mit 5 Vol. Wasser entwickelt ungefähr . . . . — 160;

2. $^1/_2 SO^4H^2 + 110H^2O$ nach THOMSEN . . . . +8540
Beim Verdünnen mit einem gleichen Wasservolum . . . . . + 140 } + 330;
Die vorstehende verdünnte Flüssigkeit bei Zusatz von 5 Vol. Wasser + 190 }
3. SO^4KH (1 Th. + 50 Th. Wasser) für 1 Aeq. . . . . −3270
Bei Zusatz von 1 Th. Salz zu dieser Lösung . . . . −3720
Daher 1 Th. Salz + 25 Th. Wasser . . . . −3500.

Bei der Auflösung dieses Salzes wird also um so mehr Wärme gebunden, je geringer die Wassermenge ist, was mit der Wärmeentbindung durch Verdünnung der oben (S. 629) besprochenen Lösung übereinstimmt.

Die *Vertheilung einer Base zwischen mehreren Säuren in Lösungen* hat BERTHELOT (*Compt. rend.* 1872, 75, 435, 480, 538, 583; *Ann. chim. phys.* 1873 [4], 30, 456 bis 539; *J. B.* 1872, 90) aus *thermochemischen Beobachtungen* erschlossen. Die *Essigsäure* wird durch äquivalente Mengen von *Salpetersäure* oder *Salzsäure* vollständig verdrängt, denn die Wärmeentwicklung ist gleich dem Unterschied der Neutralisationswärmen $N-N_1$:

$C^2H^3NaO^2$ (1 Aeq. in 2 l) + NO^3H (1 Aeq. in 2 l) +450 } $N-N_1$ = 13700—13300 = 400.
NO^3Na „ + $C^2H^4O^2$ „ − 60 }
$C^2H^3NaO^2$ „ + HCl „ +460 } $N-N_1$ = 13700—13300 = 400.
$NaCl$ „ + $C^2H^4O^2$ „ − 0 }

Ebenso werden aufgelöste *Carbonate* durch *Salpetersäure*, *Essigsäure*, *Schwefelsäure* und *Weinsäure* vollständig zersetzt, ohne daß in der Lösung ein Dicarbonat gebildet wird. Die Verdünnung war so stark, daß sämmtliche Kohlensäure gelöst bleiben konnte:

$^1/_2 CO^3Na^2$ (1 Aeq. in 13 l) + NO^3H (1 Aeq. in 2 l) +3410; $N-N_1$=13700—10200=3500,
$^1/_2 CO^3Na^2$ (1 Aeq. in 18 l) + $C^2H^4O^2$ „ +3140; $N-N_1$=13300—10200=3100,
$^1/_2 CO^3Na^2$ „ + $^1/_2 SO^4H^2$ „ +5520; $N-N_1$=15870—10200=5670,
CO^3NaH „ + $^1/_2 C^4H^6O^6$ „ +1610; $N-N_1$= 1700.

Auch wird die *Essigsäure* durch eine äquivalente Menge der zweibasischen Säuren *Schwefelsäure* oder *Weinsäure* fast vollständig verdrängt:

$C^2H^3NaO^2$ (1 Aeq. in 2 l) + $^1/_2 SO^4H^2$ (1 Aeq. in 2 l) +2380 } $N-N_1$=15870—13300=2570,
$C^2H^4O^2$ „ + $^1/_2 SO^4Na^2$ „ − 120 }
$C^2H^3NaO^2$ „ + $^1/_2 C^4H^6O^6$ (1 Aeq. in 4 l) − 500 } $N-N_1$=12660—13300 = 640.
$C^2H^4O^2$ „ + $^1/_2 C^4H^4Na^2O^6$ „ + 140 }

Die letztere unter Wärmeabsorption vor sich gehende Verdrängung der Essigsäure durch die Weinsäure erklärt BERTHELOT durch den als allgemeingültig von Ihm aufgestellten Satz, daß die chemischen Vorgänge auch in Lösungen immer in dem Sinne verlaufen, in welchem sich *bei Abwesenheit von Wasser* (s. unter „Bildungswärmen") eine Wärmeentbindung ergibt. Er weist dies an den einzelnen Beispielen nach und berechnet die Wärmewirkung in trocknem Zustand in folgender Weise z. B. für *Natriumacetat* und *Salpetersäure:*

NO^3H + Wasser (HESS, THOMSEN)	+ 7600	$C^2H^4O^2$ + Wasser	+ 400
Seine Wirkung auf gelöst. $^1/_2 Na^2O$	+13700	Seine Wirkung auf gelöst. $^1/_2 Na^2O$	+13300
Abscheidung von NO^3Na . . .	+ 4600	Abscheidung von $C^2H^3NaO^2$ . .	− 3800
	25900		9900

Die Verdrängung von $C^2H^4O^2$ durch NO^3H entwickelt demnach bei Abwesenheit von Wasser 25900—9900 = 16000 cal.

Im wasserfreien Zustand ergibt die Verdrängung der *Essigsäure* durch die *Weinsäure:*

$C^4H^6O^6 + 2C^2H^3NaO^2 = C^4H^4Na^2O^6 + 2C^2H^4O^2$ . . . . . + 8600;

für die als fest vorausgesetzte Essigsäure + 4400.

Während in den beiden vorigen Fällen die einbasische Säure vollständig von der mehrbasischen verdrängt wird, weil die Bildung eines neutralen Salzes der letz-

teren die größte Wärmeentbindung gibt (größer als bei Bildung des neutralen Salzes der einbasischen Säure und auch größer als bei theilweiser Bildung saurer Salze der zweibasischen), so verdrängen umgekehrt die einbasischen Säuren *Salpetersäure* und die *Salzsäure* vollständig die zweibasische *Oxalsäure:*

$3NO^3H$ (1 Aeq. in 2 l) + $^1/_2C^2Na^2O^4$ (33·5 g in 1 l) . . . — 730
$1NO^3H$ „ + $^1/_2C^2Na^2O^4$ „ . . . — 600
$1NO^3H$ „ + $3(^1/_2C^2Na^2O^4)$ „ . . . — 890
} $N_s - N_o$ = 13720 — 14340 = —620.

$3HCl$ „ + $^1/_2C^2Na^2O^4$ „ . . . — 740
$1HCl$ „ + $^1/_2C^2Na^2O^4$ „ . . . — 700
$1HCl$ „ + $3(^1/_2C^2Na^2O^4)$ „ . . . —1070
} $N_c - N_o$ = 13690 — 14340 = —650.

Im umgekehrten Falle der Gegenwart von Natrium-Nitrat oder -Chlorür gibt Oxalsäure in allen Verhältnissen nur eine innerhalb der Versuchsfehler liegende Wärmeentwicklung von ± 50 cal. Die obigen Zahlen entsprechen einer offenbar vollständigen Verdrängung der Oxalsäure durch die gegnerischen Säuren. Bei Gegenwart eines Ueberschusses von neutralem Oxalat hat man überdies noch die Abkühlung in Folge der Bildung des Dioxalats, im ungefähren Betrag von — 400 cal. — Diese gänzliche Verdrängung entspricht derjenigen Reaction zwischen den wasserfreien Körpern, welche am meisten Wärme entbindet:

$2NO^3H + C^2Na^2O^4 = 2NO^3Na + C^2H^2O^4$ . . . . + 21000,
{ $2NO^3H + C^2Na^2O^4 = NO^3Na + C^2HNa^4O + NO^3H$ . . + 12400,
{ $NO^3H + C^2HNaO^4 = NO^3Na + C^2H^2O^4$ . . . . + 8600.

Dagegen zeigt sich eine Theilung der Base zwischen *Oxalsäure* und *Essigsäure*, wiewohl die Reaction der wasserfreien Körper eine solche keineswegs voraussehen läßt:

$2C^2H^3NaO^2 + C^2H^2O^4 = C^2Na^2O^4 + 2C^2H^4O^4$ . . . . +15200,
$2C^2H^3NaO^2 + C^2H^2O^4 = C^2HNaO^4 + C^2H^3NaO^2 + C^2H^4O^2$ . . . + 9500.

$C^2H^3NaO^2$ (1 Aeq. in 2 l) + $^1/_2C^2H^2O^4$ (22·5 g in 1 l) . . + 800 } $N_o - N_e$ = 14340
$^1/_2C^2Na^2O^4$ (33.5 g in 1 l) + $C^2H^4O^2$ (1 Aeq. in 2 l) . . — 220 } —13300 = 1040.

Die Oxalsäure nimmt also ungefähr $^4/_5$ der Base, die Essigsäure $^1/_5$ derselben. Berthelot vermuthet, daß hier wohl die Bildung von etwas saurem Natriumacetat (s. S. 629) und vielleicht von Natriumquadroxalat mit ins Spiel komme.

Wenn bei dem Zusammenwirken einer einbasischen und einer zweibasischen Säure die Bildung des sauren Salzes bei Abwesenheit von Wasser die größte Wärmeentbindung bedingt, so wird dieses zunächst sich bilden und bei Ausschluß von Wasser eine genaue Theilung der Base zwischen den beiden in äquivalenten Mengen angewendeten Säuren stattfinden. So ergeben sich für die *Schwefelsäure* und *Salpetersäure* gegenüber einer Base, die nachverzeichneten Wärmeentwicklungen:

{ $SO^4H^2 + 2NO^3K = SO^4KH + NO^3K + NO^3H$ . . . + 5900,
{ $SO^4K^2 + 2NO^3H = SO^4KH + NO^3K + NO^3H$ . . . +10100,

{ $SO^4H^2 + 2NO^3K = SO^4K^2 + 2NO^3H$ . . . . — 4200,
{ $SO^4K^2 + 2NO^3H = 2NO^3K + SO^4H^2$ . . . . + 4200.

Die Natriumsalze liefern gleiche Ergebnisse mit sehr wenig verschiedenen Zahlenwerthen: + 6700 und 10500 einerseits und andererseits — 3600 und + 3600. Aus diesen Zahlen folgt auch die den Säurefabrikanten wohlbekannte Thatsache, daß ein Ueberschuß an Schwefelsäure zur Verdrängung der Salpetersäure nöthig und hinreichend ist:

$SO^4H^2 + NO^3K = SO^4KH + NO^3H$. . . . + 5900,

während ein Ueberschuß von Salpetersäure nicht über die Bildung des Disulfats hinaus kann.

In wässrigen Lösungen ist nun der Bildung des Disulfats durch die oben (S. 629) nachgewiesene von der Wassermenge abhängige theilweise Zersetzung in Monosulfat und freie Schwefelsäure, welch letztere ihrerseits das entstandene Nitrat unter Bildung von Disulfat wieder zu zersetzen strebt, eine von der Wassermenge und dem Verhältniß der auf einander einwirkenden Körper abhängige Grenze gesetzt, so daß sich schließlich ein verwickelteres Gleichgewicht herstellt zwischen den sechs Kör-

pern: neutralem Sulfat, Disulfat, Wasser, freier Schwefelsäure, verdünnter Salpetersäure und Nitrat. Es zeigen dies die nachverzeichneten Wärmewirkungen, bei welchen die mit der Bildung des Disulfats in wässrigen Lösungen verknüpfte Wärmebindung (vergl. S. 629) überwiegt:

$^1/_2SO^4K^2$ (1 Aeq. in 2 l)	+	NO^3H (1 Aeq. in 2 l)	. .	−1780	1970; $N-N_1=1880$.
NO^3K „	+	$^1/_2SO^4H^2$ „	. .	+ 190	
$^1/_2SO^4Na^2$ „	+	NO^3H „	. .	−1990	2190; $N-N_1=2150$.
NO^3Na „	+	$^1/_2SO^4H^2$ „	. .	+ 200	
$^1/_2SO^4Am^2$ „	+	NO^3H „	. .	−1760	2060; $N-N_1=2120$.
NO^3Am „	+	$^1/_2SO^4H^2$ „	. .	+ 300	
$^1/_2SO^4K^2$ „	+	HCl „	. .	−1920	2290; $N-N_1=2120$.
KCl „	+	$^1/_2SO^4H^2$ „	. .	+ 370	
$^1/_2SO^4Na^2$ „	+	HCl „	. .	−1830	2120; $N-N_1=2180$.
NaCl „	+	$^1/_2SO^4H^2$ „	. .	+ 290	
$^1/_2SO^4Am^2$ „	+	HCl „	. .	−1660	2040; $N-N_1=2000$.
AmCl „	+	$^1/_2SO^4H^2$ „	. .	+ 390	

Eine größere Wassermenge setzt der Bildung des Disulfats eine frühere Grenze in Uebereinstimmung mit den auf S. 629 u. 630 mitgetheilten Beobachtungen:

$^1/_2SO^4K^2$ (1 Aeq. in 1 l)	+	NO^3H (1 Aeq. in 1 l)	. . .	−1810
NO^3K „	+	$^1/_2SO^4H^2$ „	. . .	−. 70
$^1/_2SO^4K^2$ (1 Aeq. in 2 l)	+	NO^3H (1 Aeq. in 2 l)	. . .	−1780
NO^3K „	+	$^1/_2SO^4H^2$ „	. . .	+ 190
$^1/_2SO^4K^2$ (1 Aeq. in 4 l)	+	NO^3H (1 Aeq. in 4 l)	. . .	−1600
NO^3K „	+	$^1/_2SO^4H^2$ „	. . .	+ 240
$^1/_2SO^4K^2$ (1 Aeq. in 10 l)	+	NO^3H (1 Aeq. in 10 l)	. . .	−1500
NO^3K „	+	$^1/_2SO^4H^2$ „	. . .	+ 150
$^1/_2SO^4K^2$ (1 Aeq. in 1 l)	+	HCl (1 Aeq. in 1 l)	. . .	−2020
NO^3K „	+	$^1/_2SO^4H^2$ „	. . .	+ 150
$^1/_2SO^4K^2$ (1 Aeq. in 2 l)	+	HCl (1 Aeq. in 2 l)	. . .	−1920
KCl „	+	$^1/_2SO^4H^2$ „	. . .	+ 310
$^1/_2SO^4K^2$ (1 Aeq. in 4 l)	+	HCl (1 Aeq. in 4 l)	. . .	−1720
KCl „	+	$^1/_2SO^4H^2$ „	. . .	+ 310
$^1/_2SO^4K^2$ (1 Aeq. in 10 l)	+	HCl (1 Aeq. in 10 l)	. . .	−1460
KCl „	+	$^1/_2SO^4H^2$ „	. . .	+ 350

Für die fünf ersten Glieder der *Säuren der Fettreihe* ist die Beständigkeit der Salze bei Gegenwart von Wasser und die gegenseitige Verdrängung untersucht worden von BERTHELOT (*Ann. chim. phys.* 1875 [5], 6, 334; *J. B.* 1875, 71) unter Zuziehung der schon S. 625 aufgeführten Neutralisationswärmen.

Die Lösungen der Salze der fetten Säuren geben bei weiterem *Verdünnen* eine geringe Wärmeentbindung, die sich besonders für das butters. und das valerians. Natron bei schon vorhandener starker Verdünnung noch zeigt; ferner entsteht eine etwas größere durch Zusatz von etwa $^1/_6$ Aeq. freier gelöster Säure, welche diejenige bei Zusatz von etwa $^1/_6$ Aeq. gelöster Base übertrifft, besonders bei der Valeriansäure:

$C^4H^7NaO^2$	(1 Aeq. in 1·6 l)	+ 1·6 l Wasser	. .	+ 190,
„	(1 Aeq. in 2 l)	+ 2 l „	. .	+ 160,
„	(1 Aeq. in 4 l)	+ 4 l „	. .	+ 110,
„	(1 Aeq. in 6 l)	+ 6 l „	. .	+ 80.

				Wirkung d. reinen Wassers
$C^4H^7NaO^2$ (1 Aeq. in 4 l)	+ $^1/_4\frac{Na^2O}{2}$	(1 Aeq. in 4 l)	. . +270	+ 40 − 10 = 30,
„ „	+ $\frac{Na^2O}{2}$	„	. . +280	+ 160 − 20 = 140,
„ „	+ $^1/_4C^4H^8O^2$	„	. . +190	+ 50 + 30 = 80,
„ „	+ $^3/_4C^4H^8O^2$	„	. . +310	+ 120 + 60 = 180.

Die Wärmeentbindung durch einen *Ueberschuß an Base* oder an Säure ist größer für das Butyrat und Valerat als für das Acetat und Formiat; daher steigt die in den vorstehenden Zahlenwerthen sich kund gebende Zersetzung der neutralen Salze der Fettsäuren durch Wasser mit dem Atomgewicht der das Salz bildenden Säure. Da ferner die Wärmeentbindung durch etwas *überschüssige Säure* größer ist als durch eine ihr äquivalente Menge überschüssiger Base, so wird auf eine mit der Zersetzung durch Wasser gleichzeitig vor sich gehende Bildung von saurem Salz hingewiesen (vergl. S. 629). — Die *gegenseitige Verdrängung* der fetten Säuren ergibt sich nun beispielsweise durch die nachstehenden Beobachtungen:

$C^4H^7NaO^2$ (1 Aeq. in 4 l) + $^1/_4 C^2H^4O^2$ (1 Aeq. in 4 l) . . . + 80,
„ (1 Aeq. in 8 l) + $C^2H^4O^2$ „ . . . + 0,
$C^2H^3NaO^2$ „ + $C^4H^8O^2$ „ . . . + 400.

Bei der ersten Beobachtung überwiegt die Wärmeentbindung bei der Bildung des sauren Butyrats über die Bindung bei der theilweisen Verdrängung der Buttersäure. Die beiden letzten Beobachtungen zeigen, unter Berücksichtigung der Wärmeentbindungen bei der einfachen Verdünnung der angewandten Paare (+ 140 und + 80), daß in beiden Fällen eine Theilung unter die beiden Säuren statt hat unter Bildung von sauren Salzen. Die sauren Salze der fetten Säuren unterliegen in noch viel höherem Grade als die Disulfate der zersetzenden Einwirkung des Wassers.

Nach H. Lescoeur (*Compt. rend.* 80, 563; *J. B.* 1875, 73) wird trotz der größeren von Berthelot (s. S. 625) beobachteten Bildungswärme der Formiate die *Ameisensäure* von der *Essigsäure* aus ihren Verbindungen in mitunter beträchtlichen, mit dem Ueberschuß der zugesetzten Essigsäure wachsenden Mengen verdrängt, und zwar selbst in der Kälte, und übt die Gegenwart von Wasser hierauf keinen bemerkenswerthen Einfluß.

Ueber den *Zustand der Metallsalze in Lösungen* hat Berthelot (*Compt. rend.* 1872, 74, 48, 119; *J. B.* 1872, 83) auf thermochemischem Wege Aufschluß zu erhalten versucht. Die Wechselzersetzungen zwischen gelösten Salzen lassen sich nachweisen und bis zu einem gewissen Grade messen, sobald eine Base bei ihrer Vereinigung mit zwei Säuren in Gegenwart einer bestimmten Menge Wasser solche Wärmemengen entwickelt, daß der Unterschied derselben nicht gleich demjenigen ist, welchen eine andere Base mit den nämlichen Säuren gibt: $N - N_1 > N' - N'_1$. Das beständigste Salz, welches durch die Vereinigung der stärksten Säure mit der stärksten Base entsteht, bildet sich in vorwiegender Menge. Die Wärmemenge, welche bei der Entstehung der Metallsalze entwickelt wird, schwankt mit der zur Auflösung dienenden Wassermenge innerhalb weiterer Grenzen als für die alkalischen Salze. Nach den angestellten Versuchen hält sich Berthelot für berechtigt, den Eintritt einer doppelten Zersetzung zwischen *alkalischen Acetaten* und *Zinksalzen* anzunehmen. Das Natriumsulfat, ein Salz mit starker Base und das Zinkacetat, ein Salz mit schwacher Base und schwacher Säure, entstehen innerhalb Lösungen von äquivalenter Zusammensetzung mit Vorliebe. *Kupfer*acetat entsteht in beträchtlicher Menge, wenn nicht vollständig, beim Mischen von Kupfer-Sulfat, -Chlorür oder -Nitrat mit Natriumacetat. Das schwefelsaure *Eisen*oxyd erleidet weder durch Verdünnung Zersetzung noch durch Sieden bleibende Veränderung. Das Nitrat erleidet ebenfalls keine dauernde Zersetzung, aber wenn man die Flüssigkeit eindampft, so destillirt Salpetersäure über und Eisenoxyd scheidet sich ab. In den Lösungen der Eisenoxydsalze (vergl. S. 548 ff.) ist das Eisenoxyd mit den betreffenden Säuren nur unvollständig verbunden und ist das Wasser von Einfluß auf den Gleichgewichtszustand. Seine zersetzende Wirkung ist namentlich bei Salzen mit schwachen Säuren, z. B. beim essigs. Eisenoxyd, bemerklich. Dieselbe nimmt mit der Menge und der Temperatur zu, ist aber keine augenblickliche. Die Reactionen sind nicht immer umkehrbar, weil das Eisenoxyd durch die Trennung von den Säuren unfähig wird, in seine ursprünglichen Verbindungen wieder einzugehen. Aus weiteren thermischen Beobachtungen über die Einwirkung der Säure auf das entsprechende Eisenoxydsalz,

über die wechselseitige Einwirkung von zwei Eisenoxydsalzen, über die Einwirkung eines Eisenoxydsalzes auf ein Alkalisalz der nämlichen Säure, über die Einwirkung der Säuren auf Eisenoxydsalze mit einer anderen Säure und über Doppelzersetzung der Eisenoxydsalze mit anderen Salzen schließt BERTHELOT, das die starke Base vorwiegend die starke Säure in Beschlag nimmt, wie dies für Ammoniaksalze, Zinksalze, Kupfersalze, Bleisalze u. s. w. festgestellt wurde. Dabei ist die relative Kraft der Säuren bestimmt durch ihre wechselseitigen Verdrängungen, welche durch positive oder negative Angaben des Thermometers angezeigt werden.

Die *Vertheilung einer Säure zwischen mehreren Basen* in Lösungen hat BERTHELOT (*Ann. chim. phys.* 1875 [5], 6, 442; *J. B.* 1875, 74) aus thermochemischen Beobachtungen erschlossen. *Ammoniak* wurde in gelösten Salzen vollständig ersetzt durch *Natron* oder *Kali* bei 23·5°:

NH^3,HCl (1 Aeq. in 2 l) + $^1/_2 Na^2O$ (1 Aeq. in 2 l) . . . + 1070,
NH^3 „ + $NaCl$ „ . . . — 50.

Bei der nämlichen Temperatur und gleicher Concentration beträgt der Unterschied der Neutralisationswärmen 1120 cal. Sonach nimmt das Natron eine äquivalente Menge Säure vollständig oder nahezu vollständig in Beschlag. Ein Ueberschuß von Ammoniak, von Natron, von Chlorammonium oder von Chlornatrium ändert nichts an diesem Resultat. — Nach weiteren weniger einfachen thermochemischen Untersuchungen verdrängt die fast unlösliche Base *Kalk* in Lösungen von Chlorammonium eine äquivalente Menge *Ammoniak*.

Die Wärmeerscheinungen bei den verschiedenen Verbindungen der *Alkohole* mit *Basen* sind untersucht worden von BERTHELOT (*Compt. rend.* 73, 663; *J. B.* 1871, 82).

1. *Gewöhnlicher Alkohol*, C^2H^6O. Eine wässrige Lösung von 32 g Alkohol in 1 l und eine wässrige Lösung von 17 g Kali in 1 l (ungefähr $4C^2H^6O : K^2O$) gaben beim Mischen eine zu vernachlässigende Temperaturänderung von 0·005°, wonach durch $160H^2O$ auf C^2H^6O nach der Mischung die Vereinigung des Alkohols mit Kali vollständig gehindert ist.

2. *Glycerin*, $C^3H^8O^3$.

($C^3H^8O^3$ + Aq) + ($^1/_2 Na^2O$ + Aq) 372,
beim Verdünnen dieser Mischung mit dem 5-fachen Wasservol. — 363,

wonach beim Verdünnen von $200H^2O$ auf 12000 H^2O die wenigstens theilweise Verbindung des Glycerins mit Natron nahezu vollständig zerstört wird.

($C^3H^8O^3$ + Aq′) + ($^1/_2 Na^2O$ + Aq) 529,
bei Zusatz eines zweiten Aequivalents Glycerinlösung . . . . 135.

Weiterer Glycerinzusatz entbindet eine geringere Wärmemenge:

($C^3H^8O^3$ + Aq′) + 2($^1/_2 Na^2O$ + Aq) 593,

wonach ein Ueberschuß von Natron ebenfalls die Wärmeentbindung vergrößert.

3. *Mannit*, $C^6H^{14}O^6$.

($C^6H^{14}O^6$ + Aq) + ($^1/_2 Na^2O$ + Aq) 1107
($C^6H^{14}O^6$ + Aq) + $^1/_2$($^1/_2 Na^2O$ + Aq) . . . . 696 }
+ $^1/_2$($^1/_2 Na^2O$ + Aq) . . . . 372 }
also für ($^1/_2 Na^2O$ + Aq) . . . . 1058 }
weiterer Zusatz von $^1/_2$($^1/_2 Na^2O$) + Aq) . . . . 151 }
1209,
dann Zusatz des fünffachen Wasservolums . . . . —1430,

was eine Zerstörung der Verbindung anzeigt.

($C^6H^{14}O^6$ + Aq) + ($^1/_2 K^2O$ + Aq) 1145,
dann Zusatz des fünffachen Wasservolums . . . . — 950.

Auch Kalk zeigte sich dem Mannit gegenüber thermisch äquivalent mit Kali und mit Natron.

4. *Gummi.* 300 cbcm einer Lösung von $^1/_{10}$ Gummi in Wasser wurden gemischt mit 134 cbcm einer Lösung von

15·5 Natron in 1 l 132,
bei Zusatz weiterer 137 cbcm Natronlösung 29,
" " " 69 " " 6,
167,
dann beim Verdünnen mit dem fünffachen Wasservolum. . . — 174,

wonach vollständige Zersetzung statt hat.

Gewöhnliches Phenol, C^6H^6O.

C^6H^6O (94 g) beim Lösen in der hundertfachen Wassermenge. —2075.

Diese Lösung wurde für die drei nächstfolgenden und in ungefähr vierfacher Verdünnung für den vierten Versuch angewandt:

$(C^6H^6O + Aq) + (^1/_2Na^2O + Aq)$ . . 7340,
$2(C^6H^6O + Aq) + (^1/_2Na^2O + Aq)$ . . 7420,
$(C^6H^6O + Aq) + {}^3/_2(^1/_2Na^2O + Aq)$ . . 7460,
$(C^6H^6O + {}^{68}/_{18}Aq) + (^1/_2Na^2O + Aq)$ . . 7390.

Diese als identisch zu betrachtenden Zahlen zeigen, daß Natriumphenat aus gleichen Aequivalenten sich in Lösungen bildet ohne Erzeugung saurer oder basischer Verbindungen und daß die Wärmeentwicklung wenig oder nicht von der Wassermenge abhängt. Das *Phenol* verhält sich demnach gelösten Alkalien gegenüber wie eine *wahre Säure* und nicht wie die gewöhnlichen Alkohole.

$(C^6H^6O + Aq) + (^1/_2K^2O + Aq)$ . . . . 7510.

Mit Ammoniak zeigt das Phenol ganz besondere Wärmeerscheinungen, welche Berthelot der theilweisen Zersetzung des Ammoniumphenats bei Gegenwart von Wasser zuschreibt:

$(C^6H^6O + Aq) + 0·4\ (NH^3 + Aq)$ . . . 1270,
+ 0·4 " . . . 530,
+ 0·4 " . . . 380,
+ 0·4 " . . . 340,
+ 0·4 " . . . 180,
+ 2·0 2700.

$(C^6H^6O + Aq) + (^1/_2CaO + Aq)$ . . . . 7300 und 7530;

diese Wärmeentwicklung nimmt nicht zu bei einem Ueberschuß der Base.

$(C^6H^6O + Aq) + {}^1/_3(^1/_2BaO + Aq)$ . . . 2500,
+ $^1/_3$ " . . . 2530,
+ $^1/_3$ " . . . 2450,
1·0 7480.

Die vorstehende Lösung gab nach sechs Wochen bei der Zersetzung durch Salzsäure 6350 cal; fügt man aber hierzu die obige Zahl 7480, so findet man als Neutralisationswärme des gelösten Baryts durch Salzsäure 13830 cal. Thomsen (s. S. 617) hat die Zahl 13910 gegeben. Mithin vollzieht sich die Einwirkung des Phenols auf Alkalien sofort. — Es entwickeln also Kali, Natron, Kalk und Baryt in Lösung die gleiche Wärmemenge bei der Vereinigung mit Phenol und diese ändert sich wenig mit der Menge des vorhandenen Wassers. Hierin zeigt sich eine weitere Uebereinstimmung des Phenols mit den wahren Säuren, von welchen das erstere sich aber dadurch unterscheidet, daß die Wärmeentbindung für es kaum die Hälfte beträgt.

Dreifach-nitrirtes Phenol, *Pikrinsäure*, $C^6H^3(NO^2)^3O$. Gelöste Pikrinsäure, 7·5 bis 9·5 g in 1 l, entwickelte zu gleichen Aequivalenten mit Natron 13800 cal, ein zweites Aeq. Natron erzeugte keine bemerkenswerthe Wärmewirkung; mit Kali 13700 cal, mit Ammoniak 12700. Die beiden letzten Versuche wurden mit vierfachverdünnten Lösungen ausgeführt, um die Pikrate gelöst zu erhalten. Das Ammoniak entwickelte beim Zusatz in Dritteläquivalenten

durch das erste Drittel . . . 4240,
" " zweite " . . . 4200,
" " dritte " . . . 4270,
" " vierte " . . . 0000,
12710,

wodurch die Bildung sowohl von basischen wie von sauren Salzen und eben so die theilweise Zersetzung des Pikrats durch Wasser ausgeschlossen wird. Außerdem ist zu bemerken, daß die durch gelöste Pikrinsäure entbundenen Wärmemengen nahezu dieselben sind wie für Salzsäure und Salpetersäure, die *Pikrinsäure* sich also wie eine *wahre Säure* verhält. — Versuche mit Natron und mit Ammoniak ergaben die *Lösungswärme* der Pikrinsäure zu — 7000 cal.

Aldehyd. Es wurden 7·3 g Aldehyd in 300 cbcm Wasser gelöst. Dabei entwickelte sich eine große Wärmemenge, nämlich $C^2H^4O + Aq = 3620$ cal, was BERTHELOT der Bildung eines dem Chloralhydrat zu vergleichenden Aldehydhydrats zuschreibt.

$$(C^2H^4O + Aq) + \left(\frac{Na^2O}{2} + Aq\right) \quad \begin{matrix} \ldots & 4262 \\ \ldots & 4390 \end{matrix}\Big\} 4326,$$

beim Verdünnen mit dem fünffachen Wasservolum —1510.

Die Wärmeentbindung vollzieht sich in zwei wohl unterschiedenen Zeiten; etwas mehr als die Hälfte wird sofort frei, der Rest in den folgenden 4 oder 5 Minuten. Diese Erscheinung und die Wärmeentbindung bei der Vereinigung mit Wasser zeichnen den Aldehyd aus; sonst verhält er sich also den Alkalien gegenüber theils wie die Alkohole, theils wie die Säuren.

Salicylsäure. Wegen der geringen Löslichkeit dieser Säure befand sich nur 1 g derselben in 1 l.

$$(C^7H^6O^3 + Aq) + (^1/_2Na^2O + Aq) \quad . \; . \; . \quad 14600.$$

Der Zusatz eines weiteren Aeq. Natron bewirkte keine bestimmbare Wärmeentwicklung wegen der außerordentlichen Verdünnung der Flüssigkeiten.

$C^7H^6O^3$, krystallisirt, + $(^1/_2Na^2O)$ + Aq)	5270,
beim Zusatz eines weiteren Aequivalents Natron	2000,
dann beim Verdünnen mit dem fünffachen Wasservolum . .	— 2050,

wonach das zweibasische Salicylat durch viel Wasser zerstört wird, während das einbasische von der vorhandenen Wassermenge unabhängig ist.

Milchsäure, $C^3H^6O^3$. 1 Aeq. = 90 g waren in 2 l Wasser gelöst, $^1/_2$ Aeq. Natron in 1 l wie sonst.

$(C^3H^6O^3 + Aq) + {}^1/_2\,(^1/_2Na^2O + Aq)$	6810,
$+ {}^1/_2\,(^1/_2Na^2O + Aq)$	6520,
1	13330.
Bei einem anderen Versuch	13440,
bei weiterem Zusatz von 1 Aeq. Natron	210,
dann bei der Verdünnung mit dem fünffachen Wasservolum	— 700.

Weinsäure, $C^4H^6O^6$.

$(C^4H^4Na^2O^6 + Aq.) + (^1/_2Na^2O + Aq)$	— 50,
beim Verdünnen mit dem gleichen Wasservolum	— 350;
wonach bei der Vereinigung des neutralen Tartrats mit Natron	+ 300.

Es bekunden demnach die *Alkoholsäuren* ihre doppelte Function durch die Wärmeerscheinungen bei ihrer Reaction auf Basen. Der saure Charakter zeigt sich in allen Fällen durch eine bis zur Bildung des wahren neutralen Salzes der zugesetzten Base proportionale und von der vorhandenen Wassermenge unabhängige Wärmeentbindung. Dagegen tritt der alkoholische Charakter hervor, besonders durch die Einwirkung der Basen in sehr concentrirten Flüssigkeiten, und durch die rasche Abnahme der Wärmewirkungen mit der Verdünnung durch Wasser.

In einer Untersuchung der *thermischen Bedingungen der Wiederauflösung der Niederschläge durch Säuren* fand BERTHELOT (*Compt. rend.* 1873, 77, 393; *Chem. Centr.* 1873, 698; *J. B.* 1873, 94, und später *Ann. chim. phys.* 1875 [5], 4, 205 bis 214) die Gesetze, welche für die Theilung einer Base zwischen zwei Säuren und die Bildung löslicher Salze innerhalb einer Lösung gelten (vergl. S. 628 ff.), auch bei den in Wasser unlöslichen Salzen wieder.

Auch diese werden durch stärkere, bei der Vereinigung mit der betreffenden

Base mehr Wärme entwickelnde Säuren vollständig zersetzt und gelöst. Bald unter Wärmeentbindung:

$CaCO^3$ Niederschlag + $2HO^3N$ (1 Aeq. in 16 l) . . . + 7800;

bald unter Wärmebindung:

Ag^2CO^3 Niederschlag + $2HO^3N$ (1 Aeq. in 16 l) . . . — 2400.

Auch im letzteren Falle würde sich eine Wärmeentbindung ergeben, wenn man die beiden Salze getrennt von Wasser (vergl. S. 630) und die beiden Säuren unter gleichen Bedingungen gelöst voraussetzt, wie dies auch die Umwandlung von unlöslichem Silberacetat in gelöstes Nitrat lehrt:

NO^3H verd. + $C^2H^3AgO^2$ = NO^3Ag verd. + $C^2H^4O^2$ gelöst . . . — 3500 cal;

aber diese Absorption rührt von der Umwandlung eines festen Körpers in einen gelösten her. Die Rechnung lehrt nämlich:

NO^3H verdünnt + $C^2H^3AgO^2$ = NO^3Ag fest + $C^2H^4O^2$ gelöst . . . + 2000 cal,

und wenn die beiden Säuren von Wasser getrennt wären, so hätte man sogar + 9000 cal. Noch in einer großen Anzahl ähnlicher Fälle löst ein Aequivalent einer einbasischen Säure ein unlösliches Salz vollständig. Die thermischen Messungen ergaben eine vollständige Umsetzung von 1 Mol. niedergeschlagenem weinsaurem Kalk $C^4H^4CaO^6$ durch 2 Aeq. Chlorwasserstoffsäure. Ebenso verhält sich citronens. Baryt gegenüber der verdünnten Salzsäure. Niederschläge von weins. Baryt oder citronens. Baryt werden durch eine äquivalente Menge verdünnter Schwefelsäure vollständig umgewandelt in unlösliches Baryumsulfat.

Auch Fälle der Theilung und des Gleichgewichts sind beobachtet worden. So wird z. B. oxals. Kalk durch verdünnte Salzsäure nicht in äquivalenten Mengen zersetzt, sondern nur schrittweise und erfordert den allmählichen Zusatz einer großen Zahl von Aequivalenten. Es handelt sich hier offenbar um ein Gleichgewicht zwischen sechs Körpern, nämlich Wasser, den beiden entgegenstehenden Säuren, Chlorcalcium, neutralem oxals. Kalk und saurem oxals. Kalk. Das letzte Salz entspricht der größten Wärmeentbindung; aber er kann sich nicht ausschließlich bilden, weil es von Wasser theilweise zersetzt wird, wie die Disulfate der Alkalien und das saure oxals. Natron (siehe S. 629). Nach den thermischen Versuchen entspricht das Gleichgewicht der Einwirkung von Salzsäure auf Kaliumsulfat (s. S. 632).

Mit der Einwirkung von Salzsäure und von Salpetersäure auf die löslichen Alkalisalze ist daher diejenige auf Niederschläge analog. In dem einen Falle wie in dem anderen beobachtet man vollständige Umsetzungen und theilweise bis zu einem gewissen Gleichgewicht. Die unlöslichen weins. Salze verhalten sich gegen starke Säuren genau wie die löslichen Salze: die Verdrängung der Weinsäure von einer Base durch eine äquivalente Menge Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure ist vollständig in allen Fällen, nach den thermischen Beobachtungen, sie ist vollständig bei Natriumtartrat und ebensowohl bei Kalktartrat oder Baryttartrat.

In einem Aufsatz über die *Statik der Salzlösungen* stellt Berthelot (*Bull. soc. chim.* [2] 19, 156; *Compt. rend.* 76, 94; *J. B.* 1873, 74), unter Berufung auf Seine thermochemischen Untersuchungen, folgenden allgemeinen Satz auf: Dasjenige Salz, dessen Bildung die meiste Wärme entbindet, entsteht in Lösungen jedesmal, wenn die Salze, auf deren Kosten es sich bilden kann, sich in der Flüssigkeit im Zustande theilweiser Zersetzung befinden. Dabei entspricht die durch diese Hauptbildung bedingte Summe von Reactionen nicht nothwendig der höchstmöglichen Wärmeentbindung, sondern kann sogar Wärme binden. So z. B. zersetzt das kohlens. Kali in Lösung das schwefels. Ammoniak und verwandelt sich vollständig oder fast vollständig in schwefels. Kali, wobei 3200 cal gebunden werden. Es handelt sich also um eine Bestimmung der Beständigkeit der Salze bei Gegenwart von Wasser. Diese kann häufig gemessen werden durch die thermischen Aenderungen beim Lösen und Verdünnen, wie z. B. für die Salze der fetten Säuren (s. S. 632) oder

der Alkohole (s. S. 634) oder des Ammoniaks mit schwachen Säuren, welche eine mit der Menge des vorhandenen Wassers wachsende Zersetzung zeigen (*Compt. rend.* 73, 864; *J. B.* 1873, 91, 96). Die schwache und für das Thermometer nicht merkliche Zersetzung der Ammoniaksalze mit starken Säuren gibt sich zu erkennen durch die leicht saure Reaction und durch die alkalimetrische Bestimmung der Zusammensetzung des Destillats (vergl. auch S. 547). Sind z. B. nur einige Zehntausendstel zersetzt, so wird durch Zusatz des Alkalicarbonats das Gleichgewicht gestört bis zur fast vollständigen Umsetzung in Kaliumsulfat und Ammoniumcarbonat, weil die freie Schwefelsäure bei seiner Gegenwart nicht bestehen kann, indem die Bildung des Kaliumsulfats mehr Wärme entbindet als diejenige des Carbonats. Auch wird das Carbonat vollständig zersetzt durch eine äquivalente Menge selbst verdünnter freier Schwefelsäure, wie die thermischen Erscheinungen bewiesen haben. In ähnlicher Weise erklärt sich die Doppelzersetzung der Metallsalze. So z. B. tritt in Folge der theilweisen Zersetzung des gelösten schwefels. oder salpeters. Eisenoxyds durch Zusatz von Natriumacetat nach den thermischen Beobachtungen eine fast vollständige Umsetzung ein (vergl. S. 633). Es entsteht immer dasjenige von allen möglichen Salzen, dessen Bildung die meiste Wärme entbindet. Dieselbe Regel bestimmt auch die Einwirkung der Säuren auf die gelösten Salze (vergl. S. 630 bis 633). Ist dasjenige Salz, welches die meiste Wärme entwickelt, bei Gegenwart von Wasser beständig, so ist seine Bildung vollständig; erleidet es dagegen unter dem Einfluß des Wassers eine theilweise Zersetzung, so ist seine Bildung begrenzt entsprechend dem Grade seiner Beständigkeit. In der besprochenen allgemein gültig auf die Salzlösungen passenden Regel findet BERTHELOT eine Bewahrheitung des von Ihm (s. S. 610) ausgesprochenen thermochemischen Grundsatzes, wonach jede ohne äußere Einwirkung vor sich gehende chemische Veränderung die Erzeugung desjenigen oder derjenigen Körper erstrebt, welche am meisten Wärme entbinden.

Bildungs- und Umsetzungswärmen.

Die nachfolgenden Bildungs- und Umsetzungswärmen entstammen nur wenigen Gelehrten, welche für einschlägige Untersuchungen sich die kostbaren Apparate beschafften. Die verschiedenen Forscher haben auch verschiedene Gebiete bevorzugt. THOMSEN hat sich bis jetzt fast ausschließlich auf unorganische Verbindungen beschränkt. BERTHELOT hat sich in der letzteren Zeit vorwiegend den organischen Verbindungen zugewandt. Die hin und wieder vorkommende Bearbeitung des nämlichen Gegenstands durch verschiedene Forscher gewährt Anhaltspuncte zur Beurtheilung des Genauigkeitsgrads thermochemischer Versuchsergebnisse.

Es sei noch besonders darauf aufmerksam gemacht, daß die folgenden Zusammenstellungen auch eine beträchtliche Zahl von, großentheils erst neuerdings nach dem Druck der früheren Lieferungen dieses Werks bestimmten, *Lösungswärmen* (s. die früher gegebenen S. 478, 479 u. 512 bis 544), *Absorptionswärmen* (s. die früher gegebenen S. 472), *Schmelzwärmen* (s. die früher gegebenen S. 383) und *Verdampfungswärmen* (s. die früher gegebenen S. 585 u. 586) enthalten, zum Theil un-

mittelbar aufgeführt, zum Theil aus den für die verschiedenen Zustände verzeichneten Wärmeentwicklungen leicht ableitbar.

Die Bildungswärmen der *Metalloïdverbindungen* hat J. THOMSEN (*Deutsche Ges. Ber.* 1873, 1553; *J. B.* 1872, 65 und theilweise in der neueren Abhandlung über die Bildungswärmen der Sauerstoffverbindungen des Chlors, des Broms und des Jods, sowie der Säuren des Phosphors und des Arsens, *J. pr. Chem.* 1875 [2], 11, 133 bis 185; *J. B.* 1875, 76) systematisch geordnet zusammengestellt in den nachfolgenden Tafeln, aus Seinen Untersuchungen über die Bildungswärme der Säuren des Stickstoffs (*Deutsche Ges. Ber.* 1872, 508), über die Affinität des Wasserstoffs zu den Metalloïden (*Deutsche Ges. Ber.* 1872, 769; ausführl. *Pogg.* 1873, 148, 177 bis 202, 368 bis 404), über Bildung der Säuren des Schwefels (*Deutsche Ges. Ber.* 1873, 1553), der Säuren des Phosphors (*Deutsche Ges. Ber.* 1874, 996), der Säuren des Arsens (*Deutsche Ges. Ber.* 1874, 1002) und anderen, unter Hinzufügung neuer und Berichtigung älterer Resultate.

	Reaction.	Wärme-entwicklung.	Erklärungen.
	1. Wasserstoff.		
Wasser.	(H^2,O)	68360	vergl. S. 289.
	Mol. Verdampfungswärme bei 100°	9660	REGNAULT.
	Mol. Schmelzwärme	1440	BUNSEN.
Hydroxyl.	(H^2,O^2,Aq)	45290	
	(H^2O,O)	— 23070	
	(H^2O^2Aq,H^2)	91430	
	2. Chlor.		
Unterchlorige Säure.	(Cl^2,O)	— 18040	gasförmiges Anhydrid.
	(Cl^2O,Aq)	+ 9440	Absorptionswärme.
	(Cl^2,O,Aq)	— 8600	
	(Cl,O,H,Aq)	+ 29880	
	$(ClOHAq,NaOHAq)$	+ 9980	Neutralisation.
	$(2NaOHAq,Cl^2,O)$	+ 11360	
Chlorsäure.	(Cl,O^5,Aq)	— 20480	Bildung des Anhydrids in wässriger Lösung.
	(Cl,O^3,H,Aq)	+ 23940	
	$(KOHAq,ClO^3HAq)$	+ 13760	Neutralisationswärme.
	(KCl,O^3)	— 9770	
	(K,Cl,O^3)	+ 95840	kryst. ClO^3K.
	$(KClO^3,Aq)$	— 10040	Lösungswärme.
	$(HClAq,O^3)$	— 15380	Oxydation von HCl in wässriger Lösung.
	$(KClAq,O^3)$	— 15370	Oxydation von KCl in wässriger Lösung.
Chlorwasserstoff.	(Cl,H)	+ 22000	gasförmige Säure.
	(ClH,Aq)	17320	Absorption derselben.
	(Cl,H,Aq)	39320	
	$(ClHAq,KOHAq)$	13750	

	Reaction.	Wärmeentwicklung.	Erklärungen.
	3. Brom.		
Bromsäure.	(Br^2,O^5,Aq)	— 43520	Bildung des Anhydrids in wässriger Lösung.
	(Br,O^3,H,Aq)	+ 12420	Bildung der gelösten Säure aus den Elementen.
	$(BrHAq,O^3)$	— 15960	Oxydationswärme des HBr.
	$(KOHAq,BrO^3HAq)$	+ 13750	Neutralisationswärme.
Bromwasserstoff.	(Br^2,Aq)	1080	Lösungswärme des Broms.
	$(BrHAq,O^3)$	— 15960	
	(Br,H)	+ 8440	gasförmige Säure.
	(BrH,Aq)	19940	
	(Br,H,Aq)	28380	
	$(BrHAq,KOHAq)$	13750	
	4. Jod.		
Jodsäure.	(J^2,O^5)	+ 44860	Bildung des Anhydrids aus den Elementen.
	(J^2,O^5,Aq)	+ 43070	desgl. in wässriger Lösung.
	(J^2O^5,Aq)	— 1790	latente Lösungswärme.
	(J,O^3,H)	+ 57880	Bildung der Säure aus den Elementen.
	(J,O^3,H,Aq)	+ 55710	desgl. in wässriger Lösung.
	(JO^3H,Aq)	— 2170	latente Lösungswärme.
	(J^2O^5,H^2O)	+ 2540	Hydratbildung aus dem Anhydrid.
	$(JHAq,O^3)$	+ 42540	Oxydation von wässriger Jodwasserstoffsäure.
	$(KOHAq,JO^3HAq)$	+ 13810	Neutralisationswärme.
Ueberjodsäure.	(J,O^6,H^5)	+ 185780	Bildung des Anhydrids aus den Elementen.
	(JO^6H^5,Aq)	— 1380	latente Lösungswärme.
	(J,O^6,H^5,Aq)	+ 184400	Hydrat in wässrigerLösung.
	(J,O^4,H,Aq)	+ 47680	Hydrat aus den Elementen gebildet.
	$(JHAq,O^4)$	+ 34510	Oxydation von JHAq.
	$(JO^6H^5Aq,KOHAq)$	+ 5150	Neutralisation (s. S. 622).
	$(JO^6H^5Aq,2KOHAq)$	+ 26590	
Jodwasserstoff.	(H,J)	— 6040	gasförmige Säure.
	(HJ,Aq)	19210	
	(H,J,Aq)	13170	
	$(HJAq,KOHAq)$	13680	
	5. Schwefel.		
Schweflige Säure.	(SO^2,Aq)	7700	gasförmige Säure.
	(SO^2,Aq)	1500	condensirte Säure.
	(S,O^2)	71070	FAVRE u. SILBERMANN.
	(S,O^2,Aq)	78770	
	$(SO^2Aq,2NaOHAq)$	28970	
	(SO^2,O)	32160	SO^3 wird flüssiges Anhydrid.
	(SO^2,O,Aq)	71330	
	(SO^2Aq,O)	63630	

	Reaction.	Wärme-entwicklung.	Erklärungen.
Schwefelsäure.	(SO^2,O^2,H^2)	121840	
	(SO^3,H^2O)	21320	SO^4H^2 wird flüssiges Hydrat.
	(SO^4H^2,Aq)	17850	
	(SO^3,Aq)	39170	flüssiges Anhydrid.
	(S,O^3)	103230	unter der Voraussetzung, daß $(S,O^2) = 71070$ cal.
	(S,O^4,H^2)	192910	
	(S,O^4,H^2,Aq)	210760	
	$(SO^3Aq,2NaOHAq)$	31380	
Unterschwefelsäure.	$(2SO^2,O,Aq)$	68950	
	$(2SO^2Aq,O)$	53550	
	(SO^3Aq,SO^2Aq)	— 10080	wenn S^2O^5Aq sich bildet.
	(S^2,O^5,Aq)	211090	wenn $(S,O^2) = 71070$ cal.
	(S^2,O^6,H^2,Aq)	279450	
	$(S^2O^5Aq,2NaOHAq)$	27070	
Unterschweflige Säure.	(SO^2,S,Aq)	— 1570	
	(SO^2Aq,S)	— 9270	
	(S^2O^2Aq,O^4)	215300	
	(S^2,O^2,Aq)	69500	wenn $(S,O^2) = 71070$ cal.
	(S^2,O^3,H^2Aq)	137860	
Tetrathionsäure.	$(2SO^2,O,S^2,Aq)$	62820	
	$(2SO^2Aq,O,S^2)$	47420	
	(S^4,O^5,Aq)	204960	wenn $(S,O^2) = 71070$ cal.
	(S^4,O^6,H^2,Aq)	273320	
Schwefelwasserstoff.	(S,H^2)	4510	
	(SH^2,Aq)	4750	
	(S,H^2,Aq)	9260	
	$(SH^2Aq,NaOHAq)$	7740	vergl. S. 622.

6. Selen.

	Reaction.	Wärme-entwicklung.	Erklärungen.
Selenige Säure.	(Se,O^2)	57710	kryst. Anhydrid.
	(SeO^2,Aq)	— 920	
	(Se,O^2,Aq)	56790	
	$(SeO^2Aq,2NaOHAq)$	27020	
Selensäure.	(Se,O^3,Aq)	77240	
	(SeO^2,O,Aq)	19530	
	(SeO^2Aq,O)	20450	
	$(SeO^3Aq,2NaOHAq)$	30390	

7. Tellur.

	Reaction.	Wärme-entwicklung.	Erklärungen.
Tellurige Säure.	(Te,O^2,H^2O)	81190	
Tellursäure.	(TeO^2Aq,O)	25850	
	(Te,O^3,Aq)	107040	

8. Stickstoff.

	Reaction.	Wärme-entwicklung.	Erklärungen.
	(N,H^3)	26710	Ammoniakgas.
	(NH^3,Aq)	8440	
	(N,H^3,Aq)	35150	
	$(NH^3Aq,HClAq)$	12270	
	(NH^3Aq,H^2SAq)	6190	

	Reaction.	Wärme-entwicklung.	Erklärungen.
Ammoniak.	(N,H^4,Cl,Aq)	86740	
	(N,H^4,Br,Aq)	75800	
	(N,H^4,J,Aq)	60580	
	(N,H^5,S,Aq)	50600	
	(N,H^4,Cl)	90620	kryst. Salze, aus den gasförmigen Bestandtheilen gebildet.
	(N,H^4,Br)	80180	
	(N,H^4,J)	64130	
	(NH^3,HCl)	41910	
	(NH^3,HBr)	45030	
	(NH^3,HJ)	43460	
Stickstoffoxydul.	(N^2,O)	— 18320	gasförmiges Product.
Untersalpetersäure.	(NO,O)	+ 19570	
	(NO^2,Aq)	7750	
Salpetersäure.	$(2NO^2Aq,O)$	18300	
	(N^2O^2,O^3,Aq)	72940	
	(NO^2,O,H,Aq)	51080	

9. Kohlenstoff.

	Reaction.	Wärme-entwicklung.	Erklärungen.
Kohlenoxyd und Kohlensäure.	(CO,O)	66810	
	(CO^2,Aq)	5880	
	(CO,O,Aq)	72690	
	(C,O^2)	96960	Favre u. Silbermann, für Holzkohle.
	(C,O)	30150	wenn $(C,O^2) = 96960$.
Sumpfgas, Aethylen und Acetylen.	(CH^4,O^4)	4 . 52480	
	(C^2H^4,O^6)	6 . 55800	
	(C^2H^2,O^5)	5 . 62110	
	(C,H^4)	23760	wenn $(C,O^2) = 96960$.
	(C^2,H^4)	— 4160	
	(C^2,H^2)	— 48270	

10. Phosphor.

	Reaction.	Wärme-entwicklung.	Erklärungen.
Phosphorsäure.	(P,O^4,H^3)	+ 302600	kryst. Säure.
	(P,O^4,H^3)	+ 300080	geschmolzene Säure.
	(P,O^4,H^3,Aq)	+ 305290	gelöste Säure.
	(PO^4H^3,Aq)	+ 2690	kryst. Säure } Lösungswärme.
		+ 5210	geschmolz. Säure } Lösungswärme.
Unterphosphorige Säure.	(P,O^2,H^3)	+ 139970	kryst. Säure.
	(P,O^2,H^3)	+ 137660	geschmolzene Säure.
	(P,O^2,H^3,Aq)	+ 139800	gelöste Säure.
	(PO^2H^3,Aq)	— 170	kryst. Säure } Lösungswärme.
		+ 2140	geschmolz. Säure } Lösungswärme.
Phosphorige Säure.	(P,O^3,H^3)	+ 227700	kryst. Säure.
	(P,O^3,H^3)	+ 224630	geschmolzene Säure.
	(P,O^3,H^3,Aq)	+ 227570	gelöste Säure.
	(PO^3H^3,Aq)	— 130	kryst. Säure } Lösungswärme.
		+ 2940	geschmolz. Säure } Lösungswärme.

	Reaction.	Wärme-entwicklung.	Erklärungen.
	11. Arsen.		
Arsensäure.	(As^2,O^5)	+ 219400	Anhydrid.
	$(As^2O^5,2H^2O)$	+ 4710	Hydratbildung.
	$(As^2O^5,3H^2O)$	+ 6800	
	(As^2,O^5,Aq)	+ 225400	gelöste Säure.
	(As,O^4,H^3,Aq)	+ 215240	
	(As^2O^3Aq,O^2)	+ 78360	
	(As^2O^5,Aq)	+ 6000	Lösungswärmen.
	(AsO^4H^3,Aq)	— 400	
	$(As^2O^7H^4,Aq)$	+ 1300	
Arsenige Säure.	(As^2,O^3)	+ 154590	Anhydrid.
	(As^2,O^3,Aq)	+ 147040	gelöste Säure.
	(As^2O^3,Aq)	— 7550	Lösungswärme.
	(AsO^4H^3Aq)	— 400	

Schmelzwärme des *Schwefelsäuredihydrats:*

H^2SO^4,H^2O . . . —3420 und —3536 [H. Hammerl (*Wien. Akad. Ber.* 1875 (2. Abth.) 72, 11; *J. B.* 1875, 86)];
—3680 [Berthelot (*Compt. rend.* 1874, 78, 716; *J. B.* 1874, 82)].

Verbindungswärmen des amorphen *Bors* und des amorphen *Siliciums* mit *Chlor* und mit *Sauerstoff.* L. Troost und P. Hautefeuille (*Compt. rend.* 70, 185, 252; *J. B.* 1870, 133; *Ann. chim. phys.* 1876 [5], 9, 70 bis 78):

Amorphes Bor.

	Wärmeentwicklung für 1 g	für 1 Aeq.
Bei der Verbindung mit Sauerstoff . . .	14420	158600
„ „ „ „ Chlor	9455	104000
bei der Einwirkung des Borchlorids auf das 140-fache seines Gewichts Wasser	7200	79200

Amorphes Silicium.

	Wärmeentwicklung für 1 g	für 1 Aeq., Si = 14.
Bei der Verbindung mit Sauerstoff . . .	7830	109620
„ „ „ „ Chlor	5630	78820
bei der Einwirkung des Siliciumchlorids auf das 140-fache seines Gewichts Wasser.	2915	40820
bei der isomeren Umwandlung des amorphen Siliciums in krystallisirtes	290	4060

Bildungswärme des *Chlorstickstoffs.* H. Sainte-Claire Deville und P. Hautefeuille (*Compt. rend.* 69, 152; *J. B.* 1869, 130), unter Mitbenutzung mehrerer von Favre gegebenen Beobachtungswerthe:

N Gas + Cl^3 Gas = NCl^3 . . . ungefähr — 38000.

Die Bildungswärmen von *Metallverbindungen* sind von J. Thomsen (*J. pr. Chem.* 1875 [2], 11, 233 bis 283, 402 bis 430; 12, 85 bis 123, 271 bis 294; 1876 [2], 13, 348 bis 369; *J. B.* 1875, 78) in nachstehenden Tabellen gegeben worden:

	Reaction.	Wärme-entwicklung.	Erklärungen.
	Lithium.		
Wässrige Lösungen.	(Li,O,H,Aq)	117440	Hydrat.
	(Li^2,O,Aq)	166520	Oxyd.
	(Li^2,O,SO^3Aq) . . .	197810	Sulfat.
	(Li,Cl,Aq)	102250	Chlorid.
	(LiCl,Aq)	8440	Lösungswärme.
Festes Salz.	(Li,Cl)	93810	wasserfreies Salz.
	Natrium.		
Wässrige Lösungen.	(Na,O,H)	102030	Hydrat.
	(Na,O,H,Aq) . . .	111810	Hydrat.
	(Na,S,H,Aq) . . .	60450	Sulfhydrat.
	(Na^2,O,Aq)	155260	Natron.
	(Na^2,O,SO^3Aq). . .	186640	Sulfat.
	(Na,O,Cl,Aq) . . .	83310	unterchlorigsaures Salz.
	(Na,Cl,Aq)	96510	Chlorid.
	(Na,Br,Aq)	85580	Bromid.
	(Na,J,Aq)	70300	Jodid.
Krystallisirte Salze.	(Na,Cl)	97690	Chlorid.
	(Na,Br)	85730	Bromid.
	(Na,J)	69080	Jodid.
	Kalium.		
Wässrige Lösungen.	(K,O,H)	104000	Hydrat.
	(K,O,H,Aq)	116460	Hydrat.
	(K,S,H,Aq)	65100	Sulfhydrat.
	(K^2,O,Aq)	164560	Oxyd.
	(K^2,O,SO^3Aq) . . .	195850	Sulfat.
	(K,O^3,Cl,Aq) . . .	85800	Chlorat.
	(K,Cl,Aq)	101170	Chlorid.
	(K,Br,Aq)	90230	Bromid.
	(K,J,Aq).	75020	Jodid.
Krystallisirte Salze.	(K,O^3,Cl)	95840	Chlorat.
	(K,Cl)	105610	Chlorid.
	(K,Br)	95310	Bromid.
	(K,J)	80130	Jodid.
	Ammoniak, Ammonium.		
Gas.	(N,H^3)	26710	Ammoniakgas.
Wässrige Lösungen.	(N,H^3,Aq)	35150	Ammoniakwasser.
	(N,H^4,O,H,Aq) . .	103510	Hydrat.
	(N,H^4,S,H,Aq) . . .	50600	Sulfhydrat.
	(N,H^4,Cl,Aq) . . .	86740	Chlorid.
	(N,H^4,Br,Aq) . . .	75800	Bromid.
	(N,H^4,J,Aq) . . .	60580	Jodid.
Krystallisirte Salze.	(N,H^4,S,H)	53850	Sulfhydrat.
	(N,H^4,Cl)	90620	Chlorid.
	(N,H^4,Br)	80180	Bromid.
	(N,H^4,J)	64130	Jodid.

Magnesium.

	Reaction.	Wärme-entwicklung.	Erklärungen.
Feste Körper.	(Mg,O,H^2O)	148960	Oxydhydrat.
	(Mg,O^2,H^2)	217320	Hydrat.
	(Mg,Cl^2)	151010	Chlorid.
Lösungen.	$(MgCl^2,Aq)$	35920	Lösungswärme.
	(Mg,Cl^2,Aq)	186930	Chlorid.
	(Mg,O,SO^3Aq)	180180	Sulfat.

Aluminium.

	Reaction.	Wärme-entwicklung.	Erklärungen.
	$(Al^2,O^3,3H^2O)$	388800	
	(Al,O^3,H^3)	296940	
	(Al^2,Cl^6)	321870	
	(Al^2Cl^6,Aq)	153690	
	(Al^2,Cl^6,Aq)	475560	
	$(Al^2,O^3,3SO^3Aq)$	451770	

Quecksilber.

	Reaction.	Wärme-entwicklung.	Erklärungen.
Feste Körper.	(Hg^2,O)	42200	Oxydul.
	(Hg,O)	30660	Oxyd.
	(Hg^2,Cl^2)	82550	Chlorür.
	(Hg^2,Br^2)	68290	Bromür.
	(Hg^2,J^2)	48440	Jodür.
	(Hg,Cl^2)	63160	Chlorid.
	(Hg,Br^2)	50550	Bromid.
	(Hg,J^2)	34310	Jodid.
	(Hg,Br^4,K^2)	242400	Kaliumquecksilberbromid.
Wässrige Lösungen.	$(Hg^2O,3NO^3HAq)$	5790	Neutralisation.
	$(Hg^2,O,3NO^3HAq)$	47990	Oxydation.
	$(HgCl^2,Aq)$	— 3300	Lösungswärme.
	$(HgBr^4K^2,Aq)$	— 9750	Lösungswärme.
	$(HgCl^2,K^2Cl^2Aq)$	— 1380	Auflösung des Quecksilber-haloïds in einer Lösung des Kaliumhaloïds.
	$(HgBr^2,K^2Br^2Aq)$	+ 1640	
	(HgJ^2,K^2J^2Aq)	+ 3450	
	(Hg,Cl^2,Aq)	59860	gelöstes Chlorid.
	(HgO^2,Cl^2H^2Aq)	18920	Neutralisation.

Mangan.

	Reaction.	Wärme-entwicklung.	Erklärungen.
Feste Körper.	(Mn,Cl^2)	111990	wasserfreies Chlorür.
	(Mn,O,H^2O)	94770	Oxydulhydrat.
	(Mn,O^2,H^2O)	116280	Superoxydhydrat.
	(Mn^2,O^8,K^2)	389650	Kaliumpermanganat.
	$(Mn,O^2,SO^2,4H^2O)$	190810	kryst. Sulfat aus Metall, Sauerstoff, schwefliger Säure und Wasser.
	$(Mn,O^2,SO^2,5H^2O)$	192540	
Lösungen.	$(MnCl^2,Aq)$	16010	Lösungswärme d. Chlorürs.
	$(MnSO^4.4H^2O,Aq)$	1770	„ des Sulfats mit $4H^2O$.
	$(MnSO^4.5H^2O,Aq)$	40	„ „ „ „ $5H^2O$.
	$(Mn^2O^8K^2,Aq)$	— 20790	„ „ $Mn^2O^8K^2$.
	$(Mn(OH)^2,SO^3Aq)$	26480	Neutralisationswärme des Oxydulhydrats.
	$(Mn(OH)^2,H^2Cl^2Aq)$	22950	
	(Mn,O,SO^3Aq)	121250	Sulfat in wässriger Lösung.
	(Mn,Cl^2,Aq)	128000	Chlorür.
	$(2Mn(OH)^2, O^5, 2KOH Aq)$	14760	$Mn^2O^8K^2$ aus Oxydulhydrat gebildet.
	$(2Mn(OH)^2O, O^3, 2KO HAq)$	— 28260	$Mn^2O^8K^2$ aus Hyperoxydhydrat gebildet.

	Reaction.	Wärme-entwicklung.	Erklärungen.
	Zink.		
Feste Körper.	(Zn,O)	85430	Zinkoxyd.
	(Zn,O,H^2O)	82680	Zinkoxydhydrat.
	(Zn,Cl^2)	97210	Zinkchlorid.
Lösungen.	$(Zn,O^2,SO^2,7H^2O)$.	181660	Zinksulfat.
	$(ZnCl^2,Aq)$	15630	Lösungswärme d. Chlorids.
	$(ZnSO^4.7H^2O,Aq)$ . .	— 4240	„ des kryst. Sulfats.
	(Zn,Cl^2,Aq)	112840	Chlorid in wässriger Lösung
	(Zn,O,SO^3Aq) . . .	106090	Sulfat „ „ „
	(ZnO,SO^3Aq) . . .	20660	Neutralisation d. Anhydrids
	$(Zn(OH)^2,SO^3Aq)$ . .	23410	Neutralisation des Hydrats.
	$(Zn(OH)^2,2HClAq)$ . .	19880	
	$(Zn(OH)^2,2C^2H^4O^2Aq)$	18030	
	Cadmium.		
Feste Körper.	(Cd,Cl^2)	93240	wasserfreies Chlorid.
	(Cd,O,H^2O)	65680	Oxydhydrat.
	$(Cd,O^2,SO^2,{}^8/_3H^2O)$.	158290	krystallisirtes Sulfat.
Lösungen.	$(CdCl^2,Aq)$	3010	Lösungswärme d. Chlorids.
	$(CdSO^4.{}^8/_3H^2O,Aq)$.	2540	„ „ Sulfats.
	(Cd,Cl^2,Aq)	96250	Bildung von Chlorid u. Sulfat in wässriger Lösung.
	(Cd,O,SO^3Aq) . . .	89500	
	$(Cd(OH)^2,SO^3Aq)$ . .	23820	Neutralisationswärme für Schwefelsäure.
	$(Cd(OH)^2,H^2Cl^2Aq)$.	20290	„ f. Chlorwasserstoff.
	$(Cd(OH)^2,N^2O^5Aq)$.	20320	„ f. Salpetersäure.
	$(Cd(OH)^2,S^2O^5Aq)$.	20360	„ f. Unterschwefels.

Reaction.	Wärme-entwicklung.	Erklärungen.
Eisen.		
(Fe,Cl^2)	82050	Bildung der Chloride aus den Elementen.
(Fe^2,Cl^6)	192060	
$(2FeCl^2,Cl^2)$	27960	Sesquichlorid aus Protochlorid gebildet.
(Fe,O,H^2O)	68280	Bildung der Hydrate aus Metall, Sauerstoff und Wasser.
$(Fe^2,O^3,3H^2O)$ . . .	191130	
$(2Fe(OH)^2,O)$ . . .	54570	Oxydation des Oxyduls zu Oxydhydrat.
$(FeCl^2,Aq)$	17900	Lösungswärme der beiden Chloride und des Protosulfats.
(Fe^2Cl^6,Aq)	63360	
$(FeSO^4.7H^2O,Aq)$ . .	— 4510	
$(Fe(OH)^2,SO^3Aq)$ . . .	24920	Neutralisationswärme des Oxydulhydrats in wässriger Lösung.
$(Fe(OH)^2,2HClAq)$.	21390	
$(2Fe(OH)^3,3SO^3Aq)$.	33750	Neutralisationswärme des Oxydhydrats in wässriger Lösung.
$(2Fe(OH)^3,6HClAq)$.	33450	
$(2Fe(OH)^3,N^2O^5Aq)$.	33600	
$(2Fe(OH)^3,Cl^2O^5Aq)$.	31200	
$(2Fe(OH)^3,2C^2H^3O^2Aq)$	23970	
(Fe,Cl^2,Aq)	99950	Bildung der Chloride in wässriger Lösung.
(Fe^2,Cl^6,Aq) . . .	255420	
$(2FeCl^2Aq,Cl^2)$ . . .	55520	
(Fe,O,SO^3Aq) . . .	93200	Bildung der Sulfate in wässriger Lösung.
$(Fe^2,O^3,3SO^3Aq)$ . .	224880	

Reaction.	Wärme-entwicklung.	Erklärungen.
		Blei.
(Pb,O)	50300	
(Pb,Cl^2)	82770	
(Pb,Br^2)	64450	
(Pb,J^2)	39670	
(Pb,O^2,SO^2)	145130	
(Pb,O_2,N^2O^4)	109470	
$(PbO,2HCl)$	56830	
$(PbO,2HBr)$	65630	
$(PbO,2HJ)$	69810	
$(PbO,2HClAq)$	22190	die Bleihaloïde sind als vollständig gefällt vorausgesetzt.
$(PbO,2HBrAq)$	25750	
$(PbO,2HJAq)$	31390	
(PbO,SO^3Aq)	23500	das Sulfat völlig niedergeschlagen.
(PbO,N^2O^5Aq)	17770	
$(PbO,2HClAq)$	15390	das Chlorid und Bromid bleibt in der Lösung.
$(PbO,2HBrAq)$	15710	
$(PbO,2C^2H^4O^2Aq)$	15460	
(Pb,O,SO^3Aq)	73800	das Sulfat völlig niedergeschlagen.
(Pb,O,N^2O^5Aq)	68070	
$(Pb,O,2C^2H^4O^2Aq)$	65760	
(Pb,Cl^2,Aq)	75970	das Chlorid und Bromid als Lösung.
(Pb,Br^2,Aq)	54410	
(PbN^2O^6,Aq)	— 7600	
$(PbCl^2,Aq)$	— 6800	
$(PbBr^2,Aq)$	— 10040	
		Thallium.
(Tl^2,O)	42240	Metall und Sauerstoff.
(Tl^2,O,H^2O)	45470	Metall, Sauerstoff und Wasser.
$(Tl^2,O^3,3H^2O)$	86010	
(Tl,Cl)	48580	.
(Tl,Br)	41290	Metall, Chlor, Brom und Jod.
(Tl,J)	30180	
(Tl,O,H)	56915	
(Tl,O,NO^2)	60140	Metall, Sauerstoff und Wasserstoff.
(Tl^2,O^2,SO^2)	149900	Metall, Sauerstoff und gasförmige Untersalpetersäure oder schweflige Säure.
(Tl^2O,H^2O)	3230	
(Tl,O,H,Aq)	53760	Hydratbildung.
(Tl^2,O,Aq)	39160	es bildet sich Oxydul als wässrige Lösung.
(Tl^2,O,N^2O^5Aq)	66540	
(Tl^2,O,SO^3Aq)	70290	die Salze werden aus Metall, Sauerstoff und verdünnter Säure gebildet.
(Tl,Cl,Aq)	38480	
(Tl,Cl^3,Aq)	89000	es bildet sich eine Lösung der Haloïdverbindung aus Metall, Chlor, Brom oder Jod und Wasser.
(Tl,Br^3,Aq)	56180	
(Tl,J^3,Aq)	10550	
$(Tl^2O,O^2,3H^2O)$	43770	Anhydrid } wird durch Sauerstoff und Wasser zu Oxydhydrat.
$(TlOH,O,H^2O)$	20270	Hydrat
$(TlOHAq,O)$	23425	Oxydation der wässrigen Lösung.
$(TlOHAq,H^2SO^4Aq)$	31130	
$(TlOHAq,HNO^3Aq)$	13690	
$(TlOHAq,HClAq)$	13760	wenn kein Chlorür sich niederschlägt.
$(TlO^3H^3,3HBrAq)$	30570	derselbe Werth wird für Chlorwasserstoffsäure gelten.

Reaction.	Wärme-entwicklung.	Erklärungen.
(TlOHAq,HClAq)	23860	die Haloïdverbindungen werden als vollständig gefällt angenommen.
(TlOHAq,HBrAq)	27510	
(TlOHAq,HJAq)	31610	
(Tl^2O,2HClAq)	44640	
(Tl^2O,2HBrAq)	51940	
(Tl^2O,2HJAq)	60140	
(Tl^2O,2HCl)	79280	
(Tl^2O,2HBr)	91820	
(Tl^2O,2HJ)	98560	
(Tl^2O,Aq)	— 3080	Lösungswärmen.
(TlOH,Aq)	— 3155	
($TlNO^3$,Aq)	— 9970	
(Tl^2SO^4,Aq)	— 8280	
(TlCl,Aq)	— 10100	

Kupfer.

Reaction.	Wärme-entwicklung.	Erklärungen.
(Cu^2,O)	40810	
(Cu^2,Cl^2)	65750	
(Cu^2,Br^2)	49970	
(Cu^2,J^2)	32520	
(Cu^2O,2HCl)	49300	
(Cu^2O,2HBr)	60640	
(Cu^2O,2HJ)	72150	
(Cu^2O,2HClAq)	14660	
(Cu^2O,2HBrAq)	20760	
(Cu^2O,2HJAq)	33730	
(Cu,O)	37160	wasserfreies Oxyd.
(Cu,Cl^2)	51630	wasserfreies Chlorid.
($CuCl^2$,Aq)	11080	Lösungswärme des Chlorids.
(Cu,Cl^2,Aq)	62710	Bildung der Kupfersalze in wässriger Lösung.
(Cu,Br^2,Aq)	40830	
(Cu,J^2,Aq)	10410	
(Cu,O,SO^3Aq)	55960	
(Cu,O,N^2O^5Aq)	52410	
(CuO,SO^3Aq)	18800	Neutralisationswärmen.
(CuO,N^2O^5Aq)	15250	
(CuO,2HClAq)	15270	
(CuO,2$C^2H^4O^2$Aq)	13180	

Silber.

Reaction.	Wärme-entwicklung.	Erklärungen.
(Ag^2,O)	5900	
(Ag,Cl)	29380	
(Ag,Br)	22700	
(Ag,J)	13800	
(Ag,O,NO^2)	31730	
(Ag^2,O^2,SO^2)	96200	
($AgNO^3$,Aq)	— 5400	
(Ag^2SO^4,Aq)	— 4480	
(Ag^2O,N^2O^5Aq)	+ 10880	
(Ag^2O,SO^3Aq)	14490	
(Ag^2,O,N^2O^5Aq)	16780	
(Ag^2,O,SO^3Aq)	20390	
(Ag^2O,2HCl)	77220	
(Ag^2O,2HBr)	90980	

Reaction.	Wärme-entwicklung.	Erklärungen.
$(Ag^2O,2HJ)$	102140	
$(Ag^2O,2HClAq)$	42580	
$(Ag^2O,2HBrAq)$	51100	
$(Ag^2O,2HJAq)$	63720	

Gold,

diejenige Modification, welche bei Reduction einer verdünnten Chloridlösung durch schweflige Säure entsteht.

Reaction.	Wärme-entwicklung.	Erklärungen.
(Au,Cl^3)	22820	Bildungswärme der wasserfreien Haloïdverbindungen.
(Au,Br^3)	8850	
(Au,Cl)	5810	
(Au,Br)	— 80	
(Au,J)	— 5520	
(Au^2,O^3,H^2O)	— 13190	Bildungswärme des Goldoxydhydrats.
$(AuCl^3,Aq)$	+ 4450	Lösungswärme.
$(AuBr^3,Aq)$	— 3760	
$(AuBr^4H.5H^2O,Aq)$	— 11400	
$(AuO^3H^3,3HBrAq)$	29180	Neutralisationswärme des Goldoxydhydrats für 3 und 4 Mol. Wasserstoffsäure.
$(AuO^3H^3,3HClAq$	18440	
$(AuO^3H^3,4HBrAq)$	36780	
$(AuO^3H^3,4HClAq)$	22970	
(Au,Cl^3,Aq)	27270	Bildungswärme der gelösten neutralen Haloïdverbindungen.
(Au,Br^3,Aq)	5090	
$(Au,Cl^3,HClAq)$	31800	Bildungswärme der gelösten sauren Haloïdverbindungen.
$(Au,Br^3,HBrAq)$	12790	

Nachstehende *Lösungswärmen* von *Salzen* des *Lanthans*, *Ceriums*, *Didyms*, *Yttriums* und *Erbiums* sind beobachtet worden von J. Thomsen (*Deutsche Ges. Ber.* 1874, 32; *J. B.* 1874, 118):

	Wärmeentbindung.
$(LaSO^4.3H^2O,Aq)$	= 1500 annähernd
$(CeSO^4.{}^3/_2H^2O,Aq)$	= 5380
$(DiSO^4.3H^2O,Aq)$	= 2100
$(YtSO^4.{}^8/_3H^2O,Aq)$	= 3560
$(Er[C^2H^3O^2]^2.{}^8/_3H^2O,Aq)$	= 450.

Die *Lösungswärme wenig löslicher Körper* zeigt nach Berthelot (*Ann. chim. phys.* 1876, [5] 9, 43 bis 53) dieselben Aenderungen des Zeichens und der Größe wie diejenige sehr löslicher Körper (siehe S. 539).

Kalkhydrat CaO^2H^2 bei 15° ungefähr		+ 3000;
Strontiumsulfat $SrSO^4$, wasserfrei	bei gewöhnl. Temperatur	fast 0,
Calciumsulfat $CaSO^4,2H^2O$, wasserhaltig	wenig unterhalb 15°	positiv,
	oberhalb 25°	negativ;
Bleichlorid $PbCl^2$		— 6000;
Kaliumpikrat $C^6H^2(NO^2)^3OK$		— 10000.

Die Bildungswärmen der *Kohlenstoff-*, *Silicium-* und *Bor-*Verbindungen des *Eisens* und des *Mangans* haben L. Troost und P. Hautefeuille (*Ann. chim. phys.* 1876, [5] 9, 56 bis 70) untersucht:

Das *Kohleeisen* gehört bei gewöhnlicher Temperatur zu den unter *Wärmeabsorption* aus den Elementen *gebildeten* Verbindungen, wie nachverzeichnete (*Ann. chim. phys.* 1876, [5] 9, 58, 69) bei der Chlorirung durch Quecksilberchlorid beobachtete Wärmeentwicklungen lehren:

1 g Eisen, Spuren von Kohlenstoff enthaltend . . 827,
1 g graues Gußeisen, 1 g Eisen enthaltend . . . 879,
1 g weißes Gußeisen, 1 g Eisen enthaltend . . . 896.

Kohlenmangan bildet sich unter *Wärmeentbindung* und das Kohlenmangan Mn^3C ist den beständigsten Verbindungen der Mineralchemie vergleichbar (*Ann. chim. phys.* 1876, [5] 9, 60, 69).

Die Verbindung von *Mangan* mit *Eisen* und Kohlenstoff ist ebenfalls von einer *großen Wärmeentbindung* begleitet und daher sind die *Eisenmangane* wahre chemische Verbindungen (*Ann. chim. phys.* 1876, [5] 9, 61, 69).

Die *Siliciummangane* entstehen unter *starker Wärmeentbindung* (*Ann. chim. phys.* 1876, [5] 9, 63, 69).

Bei der Vereinigung von *Silicium* mit *Eisen* ist die *Wärmeentbindung* nahezu *Null* für den Gehalt an Silicium, welchem man in den metallurgischen Producten begegnet (*Ann. chim. phys.* 1876, [5] 9, 61, 70).

Die Bildungswärmen des krystallisirten *Bormangans* $MnBo^2$ aus den Elementen beträgt für 1 g = 2487 cal (*Deutsche Ges. Ber.* 1876, 190; *Ann. chim. phys.* 1876, [5] 9, 66).

Die Bildungswärme von *Boreisen* mit 11 Proc. und solches mit 23 Proc. Bor aus den Elementen beträgt für 1 g = 517 und 1611 cal (*Deutsche Ges. Ber.* 1876, 190; *Ann. chim. phys.* 1876, [5], 9, 66).

Das *Phosphoreisen* bildet sich unter *großer Wärmeentbindung* (*Ann. chim. phys.* 1876, [5] 9, 68).

Das *Schwefeleisen* bildet sich wahrscheinlich unter *kaum merklicher Wärmeentbindung* (*Ann. chim. phys.* 1876, [5] 9, 68).

Für *Schwefelmangan* und *Phosphormangan*, welche aus Kohlemangan dargestellt wurden, sind sichere Anzeichen vorhanden, daß deren Bildung von einer *großen Wärmeentbindung* begleitet wird (*Ann. chim. phys.* 1876, [5] 9, 68).

Aus beobachteten *Wärmewirkungen* verschiedener *Oxydations-* und *Reductionsmittel* sind deren *Reactionsconstanten* abgeleitet worden von J. Thomsen (*Pogg. Ann.* 1874, 151, 194 bis 225; *J. B.* 1873, 98).

Reactionsconstanten der Reductionsmittel:

Chemischer Vorgang:	Q.	
(SO^2Aq,Cl^2)	73907	für 1 Mol. Chlor.
$(Fe^2Cl^8H^4Aq,Cl^2)$	55523	
$(2FeSO^4Aq,Cl^2)$	48763	
$(SnCl^6H^4Aq,Cl^2)$	76019	
(SO^2Aq,O)	63634	für 1 Atom Sauerstoff.
$(2FeCl^2Aq,O,H^2Cl^2Aq)$	45250	
$(2FeSO^4Aq,O,SO^3Aq)$	38490	
$(SnCl^2Aq,O,H^2Cl^2Aq)$	65746	

Die Bedeutung dieser Zahlen ist die folgende: Wenn eins dieser Reductionsmittel, *schweflige Säure*, *schwefels. Eisenoxydul*, *Eisenchlorür*, *Zinnchlorür*, benutzt wird, um einer Chlor oder Sauerstoff enthaltenden Verbindung Chlor oder Sauerstoff zu entziehen, und die Wärmeentwicklung bei diesem Vorgang sei R für jedes entzogene Molekül Chlor oder Atom Sauerstoff, dann entspricht Q—R derjenigen Wärmemenge, welche zur Zersetzung der Chlor- oder Sauerstoffverbindung verbraucht worden ist.

Reactionsconstanten der Oxydationsmittel:

Chemischer Vorgang.	Q¹	Disponible Sauerstoffatome.	Q für 1 Atom Sauerstoff.
$(Cl^2,H^2,Aq) - (H^2,O)$	10273	1	10273 cal
$(Br^2,H^2,Aq) - (H^2,O)$	$-$ 11605	1	$-$ 11605
$(Br^2Aq,H_2) - (H^2,O)$	$-$ 12683	1	$-$ 12683
$(Cl,H,Aq) - (Cl,O,H,Aq)$	9473	1	9437
$(Mn^2O^8K^2Aq,6HClAq)$	58635	5	11727
$(Mn^2O^8K^2Aq,3SO^3Aq)$	69485	5	13897
$(Mn^2O^8K^2Aq,2HClAq)$	55757	3	18586
$(Mn^2O^8K^2Aq,SO^3Aq$	59547	3	19849
$(Mn(OH)_2O,SO^3Aq)$	4969	1	4969
$(2CrO^3Aq,3SO^3Aq)$	30452	3	10151
$-(2Mn(OH)^2O,O^3,2KOHAq)$	28257	3	9419
$-2Mn(OH)^2O,O^5,2KOHAq)$	$-$ 14765	5	$-$ 2953
$-Mn(OH)^2O,O)$	$-$ 21511	1	$-$ 21511
$-2Cr(OH)^3,O^3,Aq)$	$-$ 18868	3	$-$ 6289
$-(H^2O,O,Aq)$	+ 23074	1	+ 23064
$-(JHAq,O^3)$	$-$ 42542	3	$-$ 14181.

Die Bedeutung und Anwendung dieser Zahlen ist folgende: Wird ein Körper durch eins der Oxydationsmittel, *Chlor* und *Brom*, *unterchlorige Säure*, *übermangans. Kali*, *Manganhyperoxyd*, *Chromsäüre*, *Wasserstoffhyperoxyd*, oxydirt, dann wird die Wärmeentwicklung, welche diesen Vorgang begleitet, für jedes wirkende Sauerstoffatom um den für das fragliche Oxydationsmittel mit Q bezeichneten Werth größer als diejenige, welche sich ergeben würde, wenn der Körper direct durch Sauerstoff oxydirt würde. Gibt der durch die angeführten Mittel vollzogene Oxydationsproceß R Wärmeeinheiten für 1 Atom Sauerstoff, dann ist R—Q diejenige Wärmemenge, welche der Oxydation durch freien Sauerstoff entsprechen würde.

Aus einer thermischen Untersuchung über *Chlor* und über die *Oxydations-* und *Reductionsmittel* zieht BERTHELOT (*Ann. chim. phys.* 1875, [5] 5, 318 bis 356; *J. B.* 1875, 90) folgende Schlüsse: Das *Chlor* entwickelt beim Lösen in Wasser Wärmemengen, welche vom einfachen bis zum doppelten und selbst darüber schwanken. Diese Schwankungen entspringen der Zersetzung des Wassers und der Bildung von Oxyden des Chlors in veränderlichen Verhältnissen. Sie haben ebensowohl bei Nacht, d. h. bei Abwesenheit des Sonnenlichts, wie bei Tag statt. Das scheinbare Bestehen von zwei verschiedenen Chlormodificationen ist wahrscheinlich auf die spurweise Gegenwart eines fremden Körpers zurückzuführen, welcher die unmittelbare Zersetzung des Wassers durch die Chlorproben hervorruft. Die Lösungswärme des Chlors in Wasser ohne Zersetzung ist ungefähr 1500 cal für Cl = 35·5 g; die vollständige Umsetzung würde ergeben:

$$Cl^2 + H^2O = 2HCl + O \text{ frei} \quad . \; . \; . \quad + 9600.$$

Das Chlorwasser kann nicht als Oxydationsmittel für thermische Messungen angewandt werden; ebensowenig das Chlorgas bei Gegenwart von Wasser oder einer neutralen oder sauren Flüssigkeit. Bei Einwirkung von Chlorwasser auf *Quecksilberchlorür* schwankte die Wärmeentwicklung für 1 Aeq. Salz von 16300 bis 22800 cal; auf Chlorgas bezogen, nach Messung der durch die vorgängige Lösung desselben entwickelten Wärme, gingen die Schwankungen von 20000 bis 22600 cal. *Zinnchlorür* zeigte Chlorgas gegenüber Schwankungen von 36500 bis 39600 cal; bei Gegenwart eines großen Ueberschusses verdünnter Salzsäure war die Wärmeentwicklung nahezu constant gleich 38500 cal für Cl = 35·5 g. Die Einwirkung des Chlors auf verdünnte alkalische Lösungen unter Bildung von *Hypochloriten der Alkalien* gibt constante Wärmeentwicklungen:

für Cl^2 und K^2O + 25400, für Cl^2 und Na^2O + 25300, für Cl^2 und BaO + 25000.

Andererseits entbindet gelöste unterchlorige Säure mit Kali oder Natron:

$$Cl^2O \text{ verdünnt} + K^2O \text{ verdünnt} \quad . \; . \; . \quad + 19200, \text{ woher}$$

$$Cl^2 \text{ Gas} + O \text{ Gas} + \text{Wasser} = Cl^2O \text{ gelöst} \quad . \; . \; . \quad - 5800.$$

Freie unterchlorige Säure darf vom thermischen Gesichtspunkt aus nur bei rasch sich vollziehenden Oxydationen angewandt werden. Die Einwirkung von Chlorgas auf

schwefels. Eisenoxydul zeigte ebenfalls thermische Schwankungen, und zwar von 20400 bis 27400 cal. *Kaliumpermanganat* kann für thermische Messungen nicht mit Sicherheit angewandt werden. Im Allgemeinen darf man in der Thermochemie die indirecten Oxydationen und Reductionen nur mit großer Behutsamkeit anwenden (vergl. Thomsen, S. 650 u. 651).

Das gelöste *übermangans. Kali* entbindet nach Berthelot (*Ann. chim. phys.* 1875, [5] 5, 309; *J. B.* 1875, 87) bei seiner Zersetzung durch einen großen Ueberschuß von Schwefelsäure für jedes entwickelte Atom Sauerstoff 9380 cal, da die Reductionswärme für $Mn^2O^8K^2$ 46900 cal beträgt unter Entwicklung von 5 Atomen Sauerstoff.

Die Bildungswärme des *Ozons* aus Sauerstoff unter dem Einfluß der elektrischen (geräuschlosen) Entladung oder des elektrischen Funkens hat Berthelot (*Compt. rend.* 1876, 82, 1281) bestimmt:

$$O^2 + O = O^3 \quad . \; . \; . \; . \; . \quad -29600.$$

Bildungswärme des *Bariumhyperoxyds*. Berthelot (*Ann. chim. phys.* 1875, [5] 6, 213):

$$BaO + O = BaO^2 \text{ wasserfrei} \quad . \; . \; . \; . \quad + 12100.$$

Bildungswärme des *Wasserstoffhyperoxyds*. Berthelot (*Ann, chim. phys.* 1875, [5] 6, 214):

$$H^2O \text{ flüssig} + O = H^2O^2 \text{ verdünnt} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad - 21480.$$

Für die Bildungswärmen der *Oxyde des Stickstoffs* hat Berthelot (*Compt. rend.* 1874, 78, 99 bis 106, 162 bis 170; ausführlich *Ann. chim phys.* (5), 6, 145 bis 208; *J. B.* 1874, 112; 1875, 74) die nachstehenden Werthe abgeleitet:

	Gas.		Flüssig.	Fest.	Flüssiges Hydrat.	Verd. wässrige Lösung.
$N^2 + O = N^2O$	−18000	−68800	13600			
$N^2 + O^2 = 2NO$	−86800	+22000	•			
$N^2 + O^3 = N^2O^3$	−64800	+16200				51800
$N^2 + O^4 = N^2O^4$	−48600	+ 3400	40000			
$N^2 + O^5 = N^2O^5$	−45200		39800	31600	29200	14800

Die Zersetzung aller Oxyde des Stickstoffs muß daher Wärme entbinden. Gleichwohl ist keine dieser Verbindungen für sich explosiv; nur das Stickoxyd, dessen Bildung unter der stärksten Wärmeabsorption erfolgt, zersetzt sich leicht in seine Elemente nach Berthelot (*Compt. rend.* 1874, 77, 1448; *J. B.* 1874, 221).

Als Bildungswärme der *Salpetersäure* und *salpeters. Salze*, welche als constituirende Bestandtheile explosiver Gemenge in Anwendung kommen, gibt Berthelot (*Compt. rend.* 1874, 78, 168; *J. B.* 1874, 113) die nachstehenden Werthe:

$N + O^3 + K = NO^3K$ . . . 92800,
$N + O^3 + Na = NO^3Na$ . . . 85600,
$N + O^3 + Ag = NO^3Ag$ . . . 11500,
$N^2 + O^3 + H^4 = NO^3NH^4$ . . . 80700,
$N + O^3 + H = NO^3H$ . . . 19600.

Zersetzungswärme des *salpeters. Ammoniaks*. Berthelot (*Compt. rend.* 1876, 82, 932).

NH^3,HNO^3 geschmolzen $= N^2O + 2H^2O$ Gas . . . ungefähr + 46000.

Bildungs- und Umwandlungswärmen des *Hydroxylamins*, Oxyammoniaks. Berthelot (*Compt. rend.* 1876, 83, 473):

NH^3O gelöst $= {}^2/_3N + {}^1/_3NH^3$ gelöst $+ H^2O$ . . . . . . + 57000,
NH^3O gelöst + HCl verd. bei 24° . . . . + 9200,
NH^3O,HCl kryst. + 90-fache Menge Wasser bei 24° . . — 3310;
$N + H^3 + O = NH^3O$ gelöst . . . . + 23700,
$N + H^3 + O + HCl$ verd. $= NH^3O,HCl$ gelöst . . . + 39500,
$N + H^4 + O + Cl$ verd. $= NH^3O,HCl$ kryst. . . . . + 75500,
$NO + H^3 = NH^3O$ gelöst . . . . + 67000.

Die rein theoretischen Reactionen:

NH^3 gelöst + O = NH^3O gelöst . . . . — 11400,
NH^3,HCl fest + O = NH^3O,HCl kryst. . . . . — 15100.

Ferner die Reactionen:

NH^3O gelöst + H^2 = NH^3,H^2O gelöst . . . . + 67000;
NH^3O verd. + $^1/_2$ O = N + $^3/_2$ H^2O . . . . + 79800,
NH^3O verd. + O = $NO^{1/2}$ + $^3/_2H^2O$ flüssig . . . . . + 70800,
NH^3O verd. + O^2 = $NO^{3/2}$ verd. + $^3/_2H^2O$ . . . . . + 53900,
NH^3O verd. + $O^{5/2}$ = $NO^{5/2}$ verd. + $^3/_2H^2O$ . . . . . + 72400;
NH^3O,HCl gelöst + $^1/_2K^2O$ verd. . . . . + 4440,
„ „ + NH^3 verd. . . . . + 3200.

Die Dichte und Verbrennungswärme des *rothen Phosphors* ändert sich nach L. TROOST und P. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* 1874, 78, 748; *J. B.* 1874, 114) continuirlich mit der Temperatur der Bereitung und erst der aus auf 580° erhitztem Phosphor in rubinrothen Krystallen ausgeschiedene rothe Phosphor besitzt die Eigenschaften einer bestimmten chemischen Species. Seine Dichte beträgt 2·34 bei 0° und 1g liefert bei der Verbrennung 5272 cal. Der durch 650-stündiges Erhitzen im Oelbade bei 265° dargestellte Phosphor hat bei 0° die Dichte 2·148 und für 1g eine um 320 cal höhere Verbrennungswärme als der krystallisirte rothe, der gewöhnliche rothe gibt 580 cal mehr, das bei 360° erzeugte Product hat die Dichte 2·19 und eine um 298 cal höhere Verbrennungswärme, der bei 500° bereitete hat die Dichte 2·293 und ebenfalls eine höhere Verbrennungswärme, dagegen ist die Verbrennungswärme des bei 580° erhaltenen geschmolzenen Products um 50 cal niedriger als diejenige des rothen krystallisirten Phosphors.

Umsetzungswärme der *Chloride*, des *Oxychlorids* und des *Tribromids des Phosphors*, mit Wasser und des *Phosphorpentachlorids* mit *Essigsäure*. BERTHELOT und LOUGUININE (*Ann. chim. phys.* 1875 [5] 6, 310 und theilweise früher *Compt. rend.* 1872, 75, 100; *J. B.* 1872, 70):

PCl^3 + 100-fache Menge Wasser 63600,
PCl^3O + „ „ „ 74700,
PCl^5 + „ „ „ 118900,
PBr^3 + „ „ „ 64100,
PCl^5 + H^2O = PCl^3O + 2HCl Gas 9300,
PCl^5 + $C^2H^4O^2$ = C^2H^3ClO + PCl^3O + HCl Gas . . 3800.

Die Bildungswärmen und Umsetzungswärmen der *Hydroschwefligen Säure* sind abgeleitet worden von BERTHELOT (*Compt. rend.* 1876, 83, 416):

S + H^2 + O^2 + Wasser = H^2SO^2 verd. . . . . + 86400,
S + H^2O^2 = H^2SO^2 verd. . . . . + 39000,
SO^2 + H^2 + Wasser = H^2SO^4 verd. . . . . + 600,
H^2S verd. + O^2 = H^2SO^4 verd. . . . . + 38600.
$2H^2SO^2$ verd. = H^2SO^4 verd. + H^2S gelöst . . . . . . + 54800,
$2H^2SO^2$ verd. = $H^2S^2O^3$ Unterschweflige Säure verd. . . + 41200.

Der letzte Werth erklärt die größere Beständigkeit der gewöhnlichen *unterschwefligs.* Salze, indem unter sonst gleichen Verhältnissen die Systeme um so beständiger sind, einen je beträchtlicheren Antheil ihrer Energie sie verloren haben.

Die Bildungswärme des *unterschwefligs. Kaliums* aus den Elementen ist von BERTHELOT (*Compt. rend.* 1876, 82, 400) aus verschiedenartigen von verschiedenen Forschern beobachteten Wärmeentwicklungen abgeleitet worden:

$$S^2 + O^3 + K^2 = K^2S^2O^3 \quad . \; . \; . \; . \quad + 274000.$$

Bildungswärmen und Umsetzungswärmen von *Cyanverbindungen*. BERTHELOT (*Ann. chim. phys.* 1875, [5] 5, 433 bis 493; theilweise früher *Compt. rend.* 1874, 78, 1092; *J. B.* 1874, 113):

Reaktion	Wärme	
$C + N = C^2N$	+ 41000	*Cyan.*
$CN + O^2$ (Verbrennung, Dulong)	+ 135000	
$C + N + H = CNH$ flüss. . . . − 8400; gel. . . . − 8000 Gas	− 14100	*Cyanwasserstoffsäure.*
$Cy + H = CyH$ Gas	+ 26900	
CNH Gas + O^2 (Verbrennung)	+ 142600	
CH^3N gelöst + $2H^2O = CH^2O^2,NH^3$ gelöst	+ 10400	*Amide.*
CH^3NO gelöst + $H^2O = CH^2O^2,NH^3$ gelöst	+ 1000	
$C + N + K = CNK$ fest	+ 45700	*Cyankalium.*
$Cy + K = CyK$ fest	+ 86700	
CyH flüssig + KOH fest = CyK fest + H^2O flüssig	+ 18800	
$C + N^2 + H^4 = CNH,NH^3$ fest	+ 32700	*Cyanammonium.*
CyH Gas + NH^3 Gas = CyH,NH^3 fest	+ 20500	
$C + N + \frac{1}{2}Hg$ flüssig = $CyHg^{1/2}$ fest	− 10200	*Quecksilbercyanid.*
$Cy + \frac{1}{2}Hg$ flüssig = $CyHg^{1/2}$ fest	+ 30800	
CyH flüssig + $\frac{1}{2}HgO$ Niederschl. = $CyHg^{1/2}$ fest + $\frac{1}{2}H^2O$ flüssig	+ 17400	
$C + N + Ag = CyAg$ Niederschlag	− 13600	*Silbercyanid.*
$Cy + Ag = CyAg$	+ 27400	
CyH flüssig + $\frac{1}{2}Ag^2O$ Niederschlag = $CyAg$ fest + $\frac{1}{2}H^2O$ flüssig	+ 21300	
$Hg^{1/2}Cy + KCy = Hg^{1/2}Cy,KCy$ fest	+ 8300	*Kalium-Quecksilbercyanid.*
$2C + 2N + \frac{1}{2}Hg + K = Hg^{1/2}Cy,KCy$ fest	+ 43800	
$2Cy + \frac{1}{2}Hg + K = Hg^{1/2}Cy,KCy$ fest	+ 125800	
$2CyH$ flüss. + $\frac{1}{2}HgO + KOH = Hg^{1/2}Cy,KCy$ fest + $\frac{3}{2}H^2O$ flüss.	+ 44500	
$AgCy + KCy = AgCy,KCy$ fest	+ 11200	*Kalium-Silber-Cyanid.*
$2C + 2N + Ag + K = AgCy,KCy$ fest	+ 43300	
$2Cy + Ag + K = AgCy, KCy$ fest	+ 125300	
$2CyH$ flüssig + $KOH + \frac{1}{2}Ag^2O = AgCy,KCy$ fest + $\frac{3}{2}H^2O$ flüssig	+ 51300	
$3C + 3N + \frac{1}{2}Fe + K^2 = Cy^3Fe^{1/2}K^2$ fest	+ 117500	*Kalium-Eisen-Cyanür.*
$Cy^3 + \frac{1}{2}Fe + K^2 = Cy^3Fe^{1/2}K^2$ fest	+ 240500	
$2CyK + C + N + \frac{1}{2}Fe = Cy^3Fe^{1/2}K^2$ fest	+ 26100	
$C + N + Cl = CyCl$ flüssig . . . − 13200; Gas	− 21500	*Chlorcyan.*
$Cy + Cl = CyCl$ flüssig . . . + 27700; Gas	+ 19500	
$CNCl$ Gas + $2H^2O$ fest = CO^2 Gas + NH^3,HCl fest	+ 65500	
$CNCl + O^2$ (Verbrennung)	+ 72500	
$C + N + J = CyJ$ fest	− 23100	*Jodcyan.*
$Cy + J = CyJ$ fest	+ 17900	
$CNJ + O^2$ (Verbrennung)	+ 68100	
$C + N + K + O = CyOK$ fest	+ 116500	*Kalium-Cyanat.*
$CyK + O = CyOK$ fest	+ 70800	
$Cy + \frac{1}{2}O + KOH$ fest = $CyOK$ fest + $\frac{1}{2}H^2O$ fest	+ 89500	
$CyOK$ gelöst + $2H^2O = \frac{1}{2}CO^3K^2$ gelöst + $\frac{1}{2}CO^3NH^4$ gelöst	+ 20000	

Die Bildungswärmen einiger einfachen *Kohlenwasserstoffe* hat Berthelot (*Compt rend.* 1876, 82, 29, 28) bestimmt:

C^2 Diamant + $H^2 = C^2H^2$ Acetylen . . . − 64000,
C^2 „ + $H^4 = C^2H^4$ Aethylen . . . − 8000,
C^2 „ + $H^6 = C^2H^6$ Dimethyl . . . + 28000,
C „ + $H^4 = CH^4$ Methan . . . . + 22000,
C^2 Holzkohle + $H^2 = C^2H^2$ Acetylen . . . − 58000.

Einige Umwandlungswärmen des *Acetylens* hat Berthelot (*Compt. rend.* 1876, 82, 28) bestimmt:

C^2H^2 Gas + O^5 Gas = $2CO^2$ Gas + H^2O flüssig . . . + 321000,
$C^2H^2 + O^4 = C^2H^2O^4$ Oxalsäure fest . . . . + 260800,
$C^2H^2 + O + H^2O = C^2H^4O^2$ Essigsäure, kryst. . . . + 113500,
$C^2H^2 + O^4 = CH^2O^2$ Ameisensäure, kryst. + CO^2 Gas + 253500,
$C^2H^2 + H^2 = C^2H^4$ Aethylen . . . . + 56000,
$C^2H^2 + N^2 = 2CNH$ Cyanwasserstoff, Gas . . . . . + 36000,
$3C^2H^2 = C^6H^6$ Benzol, flüssig . . . . nahezu 190000.

Die Wärmeentwicklung bei der Polymerisirung des *Amylens* unter dem Einfluß des Schwefelsäurehydrats beträgt nach BERTHELOT (*Compt. rend.* 1876, 82, 191):

$2C^5H^{10}$ flüssig = $C^{10}H^{20}$ flüssig . . . + 11800
$2C^5H^{10}$ Gas = $C^{10}H^{20}$ flüssig . . . . + 22300

Folgende Verbindungswärmen des *Aethylens* hat BERTHELOT (*Compt. rend.* 1876, 82, 125, 190) mitgetheilt:

C^2H^4 Gas + Br^2 flüssig = $C^2H^4Br^2$ flüssig . . . . + 29300 cal,
C^2H^4 „ + Br^2 Gas = $C^2H^4Br^2$ flüssig . . . . + 36500
C^2H^4 „ + Br^2 Gas = $C^2H^4Br^2$ Gas . . . . . ungefähr + 28000
C^2H^4 „ + H^2SO^4 verd. = C^2H^4,H^2O,SO^3 Isäthionsäure, verd. + 16010
C^2H^4 „ + SO^3 fest + Wasser = C^2H^4,H^2O,SO^3, „ „ + 53300.

Folgende Verbindungswärmen des *Amylens* mit den Wasserstoffsäuren hat BERTHELOT (*Compt. rend.* 1876, 82, 124) mitgetheilt:

C^5H^{10} flüssig + HJ (Dichte 1·98) . . . . . + 1700 cal,
C^5H^{10} „ + HBr („ 1·79) . . . . . + 800
C^5H^{10} „ + HCl („ 1·20) . . . . . + 950
C^5H^{10} „ + HJ Gas . . . . + 17600
C^5H^{10} „ + HBr „ . . . . + 15200
C^5H^{10} „ + HCl „ . . . . + 14800
C^5H^{10} „ + HJ Gas = $C^5H^{10}H^{10}HJ$ flüssig . + 22900
C^5H^{10} „ + HBr „ = $C^5H^{10}HBr$ „ . + 20500
C^5H^{10} „ + HCl „ = $C^5H^{10}HCl$ „ . + 20000.

Die *Verdampfungswärme* des Amylens wurde bei 12·5° in einem Luftstrome für C^5H^{10} zu — 5250 cal gefunden.

Folgende Verbindungswärmen des *Benzols* hat BERTHELOT (*Compt. rend.* 1876, 82, 185) mitgetheilt:

C^6H^6 Gas + H^2SO^4 verd. = $C^6H^6SO^3$ verd. + H^2O . + 4600 cal,
C^6H^6 flüssig + SO^3 fest + Wasser = $C^6H^6SO^3$ verd. + 34700
C^6H^6 Gas + SO^3 fest + Wasser = $C^6H^6SO^3$ verd. . + 41900
C^6H^6 flüssig + SO^2 Gas + O + Wasser = $C^6H^6SO^3$ verd. + 700.

Die Lösungswärmen von *benzolsulfosaurem Natrium* und *Barium* hat BERTHELOT (*Compt rend.* 1876, 82, 189) bestimmt:

$C^6H^5NaSO^3$ wasserfrei + 50-faches Gewicht Wasser bei 14° . . . — 820,
$C^6H^5NaSO^3, 2H^2O$ + „ „ „ „ . . . — 3420,
$C^6H^5Ba^{1/2}SO^3$ wasserfrei + „ „ „ „ . . . + 1315,
$C^6H^5Ba^{1/2}SO^3, {}^3/{}_2H^2O$ + „ „ „ bei 13° . . . — 1320.

Folgende Verbindungswärmen des *Toluols* hat BERTHELOT (*Compt. rend.* 1876, 82, 190) gegeben:

C^7H^8 flüssig + H^2SO^4 verd. = $C^7H^8SO^3$ verd. + Wasser . . — 1400,
C^7H^8 flüssig + SO^3 fest + Wasser = $C^7H^8SO^3$ verd. + Wasser . . + 35900.

Für verschiedene Bildungsweisen des *Aldehyds* hat BERTHELOT (*Compt. rend.* 1876, 82, 121) die Wärmeentwicklungen kennen gelehrt:

C^2 Diamant + H^4 + O = C^2H^4O flüssig . . . + 46000; Gas . . . + 40000;
C^2H^6O Alkohol Gas = C^2H^4O Gas + H^2 . . . . ungefähr — 24000;
C^2H^6O „ „ + O = C^2H^4O Gas + H^2O Gas . . . . + 35000;
C^2H^6O „ flüssig + O = C^2H^4O flüssig + H^2O flüssig . . . . + 41000;
$C^2H^4O^2$ Essigsäure, Gas + H^2 = C^2H^4O Gas + H^2O Gas . . . . . — 11000.

Die letztvorstehende Reaction ist nicht gut ausführbar.

Die *Verdampfungswärme* des Aldehyds bei gewöhnlicher Temperatur wurde für C^2H^4O im Mittel zu — 6000 cal gefunden.

Für verschiedene Umwandlungen des *Aldehyds* hat BERTHELOT (*Compt. rend.* 1876, 82, 121) die Wärmeentwicklungen kennen gelehrt:

C^2H^4O rein + O = $C^2H^4O^2$ Essigsäure flüssig . . . . + 70100,
C^2H^4O rein + O = $C^2H^4O^2$ „ fest . . . . + 67600,
C^2H^4O Gas + O = $C^2H^4O^2$ „ Gas . . . . — 70000;
C^2H^4O flüssig + H^2 = C^2H^6O flüssig . . . + 28000; alles Gas . . . + 32000,
C^2H^4O Gas + H^2 = C^2H^6 Gas + ? . . . . + 37000;
C^2H^4O Gas = C^2H^4 + CO . . . . — 5500,
C^2H^4O Gas = CH^2 + H^2O Gas . . . . — 45000.

Die beiden letzten Reactionen werden durch Hitze, also durch eine fremde Energie vollbracht.

C^2H^4O + Cl^2 = C^2H^3ClO + HCl . . . + 39500;
C^2H^4O + Br^2 = C^2H^3BrO + HBr . . . + 16000; Br^2 Gas . . . + 23000;
C^2H^4O + J^2 = C^2H^3JO + HJ . . . — 9800; J^2 Gas . . . — 8000.

Dem negativen Werth für die Jodverbindung entspricht die Unausführbarkeit der directen Bildung.

Bildungswärme des *Propylaldehyds*. BERTHELOT (*Compt. rend.* 1876, 83, 414):

C^3 Diamant + H^6 + O = C^3H^6O flüssig . . . . + 69000,
C^3H^8O, Orthopropylalkohol + O = C^3H^6O + H^2O . . . . + 56000,
C^3H^6 Propylen, Gas + O = C^3H^6O } flüssig . . . . + 72500,
Gas . . . . ungefähr + 66000.

Umwandlungswärmen des *Orthopropylaldehyds*. BERTHELOT (*Compt. rend.* 1876, 83, 413):

C^3H^6O gelöst + O Gas = $C^3H^6O^2$ gelöst bei 23° . . . + 70300,
C^3H^6O rein + $840H^2O$ bei 23° . . . . + 4000,
$C^3H^6O^2$ Propionsäure flüssig + Wasser . . . . + 5000,
C^3H^6O rein + O = $C^3H^6O^2$ *Propionsäure*, rein . . . + 74000.

Bildungswärme und Verbrennungswärme des *Acetons*, Isopropylaldehyds. BERTHELOT (*Compt. rend.* 1876, 83, 414):

C^3 (Diamant) + H^6 + O = C^3H^6O flüssig . . . + 65000,
C^3H^6 Propylen, Gas + O = C^3H^6O flüssig . . . + 68500;
Verbrennungswärme . . . . + 424000.

Die nachfolgenden *Lösungswärmen* einiger *Alkohole* im 100- bis 120-fachen Gewicht Wasser wurden gefunden von BERTHELOT (*Compt. rend.* 1876, 82, 247):

Methylalkohol	CH^4O	+ 2000 ungefähr,
Aethylalkohol	C^2H^6O	+ 2540
Propylalkohol, normaler	C^3H^8O	+ 3050
Isopropylalkohol (aus Aceton)	C^3H^8O	+ 3450
Isobutylalkohol (Gährungs-)	$C^4H^{10}O$	+ 2880
Amylalkohol (Gährungs-)	$C^5H^{12}O$	+ 2800
Glycerin	$C^3H^8O^3$	+ 1510.

Die Bildungswärme des *Alkohols* aus Aethylen und Wasser hat BERTHELOT (*Compt. rend.* 1876, 82, 293) abgeleitet aus den Bildungswärmen der *Isäthionsäure* einerseits aus Aethylen (siehe S. 655) und andererseits aus Alkohol:

C^2H^4 + H^2SO^4 (verd.) = $C^2H^6O.SO^3$ (verd) + H^2O (flüssig) . . . . + 10000,
C^2H^6O (rein) + H^2SO^4 (verd.) = $C^2H^6O.SO^3$ (verd.) + H^2O (flüssig) . . — 900.

Hiernach ist die Bildungswärme des Alkohols:

C^2H^4 (Gas) + H^2O (flüssig) = C^2H^6O (flüssig) . . . . + 16900,
C^2H^4 (Gas) + H^2O (flüssig) = C^2H^6O (Gas) . . . . + 7100,
C^2H^4 (Gas) + H^2O (Gas) = C^2H^6O (flüssig) . . . . + 26500,
C^2H^4 (Gas) + H^2O (Gas) = C^2H^6O (Gas) (gegen 100°) . . . . + 16700,
bei 200° . . . . + 16900;
C^2H^4 (flüssig) + H^2O (flüssig) = C^2H^6O (flüssig) . . . . . ungefähr — 10000
bis — 11000.

Für die experimentelle Synthese des Alkohols ergibt sich:
C^2H^4 (Gas) + H^2SO^4 (rein) + Wasser = $C^2H^4(H^2SO^4)$ (verd.) . . . . + 31600,
C^2H^4 (Gas) + H^2SO^4 (verd.) = $C^2H^4(H^2SO^4)$ (verd.) . . . . + 14700,
$C^2H^4(H^2SO^4)$ (verd.) + H^2O = C^2H^6O (verd.) + H^2SO^4 (verd.) . . . . . + 4700.

Daher vollzieht sich die Synthese des Alkohols aus Aethylen und Wasser durch Reactionen mit den Wärmeentbindungen 14700 + 4700 = + 19400, wovon + 2500 abzuziehen ist, um zu dem reinen Alkohol zu gelangen, was + 16900 ergibt.

Für die Umwandlungswärme von *Alkohol* in *Isäthionsäure* sind folgende Werthe abgeleitet worden von BERTHELOT (*Compt. rend.* 1876, 82, 249):
C^2H^6O (verd.) + H^2SO^4 (verd.) = $C^2H^6O.SO^3$ Isäthionsäure (verd.) . . . — 3400,
C^2H^6O (rein) + H^2SO^4 (verd.) = $C^2H^6O.SO^3$ „ „ . . . — 900,
C^2H^6O (rein) + H^2SO^4 (flüssig) = $C^2H^6O.SO^3$ (verd.) + H^2O (fest) . . . + 16000,
C^2H^6O (rein) + SO^3 (fest) + Wasser = $C^2H^6OSO^3$ verd. . . . . + 36400,
C^2H^6O (Gas) + SO^3 (fest) + Wasser = $C^2H^6OSO^3$ verd. . . . . . . + 46200.

Für die Umwandlung der *Alkohole* in *Alkoholschwefelsäuren* sind die folgenden Wärmeentwicklungen bestimmt worden von BERTHELOT (*Compt. rend.* 1876, 82, 247). Sie gelten für die Umsetzungen:

I. $C_nH_{2p}O_q$ (verd.) + H^2SO^4 (verd.) = $C_nH_{2p-2}O_{q-1}(H_2SO^4)$ (verd.) + H^2O (flüssig)
II. $C_nH_{2p}O_q$ (rein) + H^2S(flüssig) = $C_n O^4H_{2p-2}O_{q-1}(H^2SO^4)$ „ + H^2O „ .

		I.	II.
Methylalkohol	CH^4O	— 5100	+ 13800
Aethylalkohol	C^2H^6O	— 4700	+ 14700
Propylalkohol, normaler	C^3H^8O	— 4050	+ 15900
Isopropylalkohol (aus Aceton)	C^3H^8O	— 3300	+ 17100
Isobutylalkohol (Gährungs-)	$C^4H^{10}O$	— 2200	+ 17600
Amylalkohol (Gährungs-)	$C^5H^{12}O$	— 200	+ 19500
Glycerin [1]	$C^3H^8O^3$	— 3200	+ 15200.

[1]) Diese Berechnung für Glycerin ist nach dem Gewicht der neutralisirten Schwefelsäure ausgeführt, ohne zu untersuchen, ob mehrere saure Verbindungen entstehen.

Folgende Lösungswärmen von *äthylschwefelsaurem Natrium* und *Barium* wurden bestimmt von BERTHELOT (*Compt. rend.* 1876, 82, 247):
$C^2H^4(HNaSO^4),H^2O$ kryst. . . . . — 3140,
Dasselbe Salz wasserfrei (im kalten Vacuum getrocknet) . . . — 1020,
$C^2H^4(HBa^1/_2SO^4),H^2O$ kryst. . . . . — 2130,
Dasselbe Salz wasserfrei (im kalten Vacuum getrocknet) . . . + 350.

Bildungswärmen des *Aethers* sind von BERTHELOT (*Compt. rend.* 1876, 82, 296) berechnet worden.

Für die Bildung aus Alkohol:
$2C^2H^6O$ rein flüssig = C^2H^4 (C^2H^6O) flüssig + H^2O flüssig . . . — 300,
$2C^2H^6O$ gelöst = $C^2H^4(C^2H^6O)$ gelöst + H^2O gelöst . . . . . . + 500,
$2C^2H^6O$ Gas = $C^2H^4(C^2H^6O)$ Gas + H^2O Gas . . . . + 3000.

Für die Bildung aus Aethylen:
$2C^2H^4$ + H^2O flüssig = $C^2H^4(C^2H^6O)$ flüssig . . . . + 33000,
$2C^2H^4$ + H^2O Gas = $C^2H^4(C^2H^6O)$ Gas . . . . + 36500,
C^2H^4 + C^2H^6O flüssig = $C^2H^4(C^2H^6O)$ flüssig . . . . + 16100,
C^2H^4 + C^2H^6O Gas = $C^2H^4(C^2H^6O)$ Gas . . . . + 19400.

Die Verbrennungswärme der *Ameisensäure* hat BERTHELOT (*Ann. chim. phys.* 1875, [5] 5, 310, 315; *J. B.* 1875, 87) bestimmt:
CH^2O^2 (verdünnt) + O (Gas) = CO^2 (gelöst) + H^2O 75500,
CH^2O^2 (krystallisirt) + O (Gas) = CO^2 (Gas) + H^2O (kryst.) 69000,
CH^2O^2 (Gas) + O (Gas) = CO^2 (Gas) + H^2O (Gas) . . . . 65900.

Nach BERTHELOT (*Ann. chim. phys.* 1875, [5] 5, 316; *J. B.* 1875, 87) beträgt die Bildungswärme der *Ameisensäure* aus Kohlenoxyd und Wasser — 1400 cal. Da diese Absorption geringer ist als die Vereinigungswärme mit Natron (+ 13100 cal), so wird die bei der betreffenden Synthese der Ameisensäure verbrauchte Energie durch die Einwirkung der Säure auf das Alkali geliefert. Die Bildungswärme der Ameisensäure aus den Elementen ist

C (Diamant) + H^2 + O^2 = CH^2O^2 (flüssig) 93100,
C (Diamant) + H^2 + O^2 = CH^2O^2 (fest) . . . . 95500.

Einige *Acetylverbindungen* geben folgende Umwandlungswärmen nach BERTHELOT und LOUGUININE. (*Ann. chim. phys.* 1875, [5] 6, 289 bis 304; *J. B.* 1875, 88):

$C^2H^3OCl + H^2O + xAq = C^2H^4O^2 + HCl + xAq$ . . . . . . 23300 cal.
$C^2H^3OCl + H^2O = C^2H^4O^2 + HCl$ (Gas) 5500
$C^2H^3OBr + H^2O + xAq = C^2H^4O^2 + HBr + xAq$ 23300
$C^2H^3OBr + H^2O = C^2H^4O^2 + HBr$ (Gas) 2900
$C^2H^3OJ + H^2O + xAq = C^2H^4O^2 + HJ + xAq$. 21400
$C^2H^3OJ + H^2O = C^2H^4O^2 + HJ$ 1800

Sonach würde die Bildung der Säure-Chloride, -Bromide und -Jodide aus den Säurehydraten und den Wasserstoffsäuren der Halogene Wärme absorbiren. Sie entstehen daher nur bei Gegenwart eines Körpers wie Phosphorsäureanhydrid oder Schwefelsäureanhydrid, welche bei der Vereinigung mit Wasser Wärme entbinden.

Es ergibt sich für die *Substitutionen*:

$C^2H^4O^2 + Cl^2 = C^2H^3ClO^2 + HCl$ . . . . + 30000 cal
$C^2H^4O^2 + Br^2 = C^2H^3BrO^2 + HBr$. . . . . + 4800
$C^2H^4O^2 + J^2 = C^2H^3JO^2 + HJ$ . . . . — 18000.

Daher kann die directe Substitution des Jods für Essigsäure nicht stattfinden; im Gegentheil werden Acetyljodid und die jodirten Verbindungen im Allgemeinen leicht angegriffen durch Jodwasserstoff unter Ausscheidung von Jod. Acetylchlorid wird durch Jodwasserstoffgas in Jodid und durch Bromwasserstoffgas in Bromid umgewandelt. Dagegen wird aus Acetylbromid das Brom durch Chlor verdrängt; ebenso aus dem Acetyljodid das Jod. Ferner kann Jod durch Chlor ersetzt werden unter Anwendung von Silberchlorid:

$C^2H^3OJ + AgCl = C^2H^3OCl + Ag J$ . . . . . + 7000 cal.

Man sieht an diesen Beispielen, wie thermochemische Betrachtungen als Führer dienen können bei der Wahl der Reactionen zur Bereitung dieses oder jenes bestimmten Körpers.

Als Umwandlungswärme von *Essigsäureanhydrid* in Hydrat fand BERTHELOT (*Compt. rend.* 80, 599; *Ann. chim. phys.* [5], 6, 294; *J. B.* 1875, 88):

$C^4H^6O^3$ (flüssig) + H^2O = $2C^2H^4O^2$ flüssig . . . . + 13100.

Die Umwandlungswärme der *Chloride* und *Bromide fetter Säuren* durch Wasser hat W. LOUGUININE (*Compt. rend.* 1875, 80, 667, 973; *Ann. chim. phys.* [5] 6, 311 bis 324; *J. B.* 1875, 88) erforscht für die Umsetzung:

Chlorid oder Bromid (flüssig) + H^2O (Gas) = Säure (flüssig) + Chlor- oder Bromwasserstoff (Gas):

	Chlorid	Bromid
Essigsäure:	17500	13800
Buttersäure (Gährungs-):	14750	12840
Isobuttersäure:	13080	13013
Valeriansäure (durch Oxydation):	13430	12600
" (aus Baldrian):	12660	12580.

Für das *Trimethylessigsäurechlorid* wurde gefunden:

C^5H^9OCl (flüssig) + H^2O (Gas) = $C^5H^{10}O^2$ (fest) + HCl (Gas) . . 8040 cal.

Als Verbrennungswärme der *Oxalsäure* fand BERTHELOT (*Ann. chim. phys.* 1875 [5] 5, 297, 305; *J. B.* 1875, 87):

$C^2H^2O^4$ (kryst.) + O = $2CO^2$ (Gas) + H^2O (flüssig) 60200,
$C^2H^2O^4$ (gelöst) + O = $2CO^2$ (Gas) + H^2O (flüssig) 62500,
$C^2H^2O^4$ (gelöst) + O = $2CO^2$ (gelöst) + H^2O (flüssig) . . . . 73700.

Die Bildungswärme der *Oxalsäure* beträgt nach BERTHELOT (*Ann. chim. phys.* 1875, [5] 5, 304; *J. B.* 1875, 87):

C^2 (Diamant) + H^2 + O^4 = $C^2H^2O^4$ (kryst.) . . . . 196800.

Bildungswärme des *Essigsäure-Aethyläthers*. BERTHELOT (*Compt. rend.* 1876, 82, 359):

C^2H^3ClO rein + C^2H^6O gelöst = $C^2H^4(HC^2H^3O^2)$ gelöst + HCl gelöst . . +21520,
$C^2H^4O^2$ gelöst + C^2H^6O gelöst = $C^2H^4(HC^2H^3O^2)$ gelöst + H^2O . . . — 1800,
$C^2H^4O^2$ flüssig, rein + C^2H^6O rein = $C^2H^4(HC^2H^3O^2)$ rein + H^2O flüssig . . — 2000,
$C^2H^4O^2$ fest + C^2H^6O flüssig = $C^2H^4(HC^2H^3O^2)$ flüssig + H^2O fest . . . — 1000,
$C^2H^4O^2$ Gas + C^2H^6O Gas = $C^2H^4(HC^2H^3O^2)$ Gas + H^2O Gas . . . . — 6600.

Für die theoretische Bildung aus Aethylen:

C^2H^4 Gas + $C^2H^4O^2$ Gas = $C^2H^4(HC^2H^3O^2)$ Gas . . . . +10100,
C^2H^4 Gas + $C^2H^4O^2$ Gas = $C^2H^4(HC^2H^3O^2)$ flüssig . . . . +21000.

Für die Bildung durch doppelte Umsetzung berechnet sich:

$C^2H^4(HNaSO^4)$ + $NaC^2H^3O^2$ = $C^2H^4(HC^2H^3O^2)$ flüss. + Na^2SO^4 + 8300 Aether in Gasform.
$C^2H^4(HCl)$ flüss. + $NaC^2H^3O^2$ = $C^2H^4(HC^2H^3O^2)$ flüss. + NaCl +17200 + 12800,
$C^2H^4(HJ)$ flüssig + $AgC^2H^3O^2$ = $C^2H^4(HC^2H^3O^2)$ flüssig + AgJ +42200 + 38800.

Lösungswärme,

$C^2H^4(HC^2H^3O)$ + 60 Theile Wasser bei 15° . . . . + 3060,
Dieß gibt für die Lösung des Gases . . . . + 14000.

Bildungswärmen der *Salpetersäureäther* des *Aethylalkohols*, *Glycerins* und *Mannits*. BERTHELOT (*Compt. rend.* 1876, 82, 361):

C^2H^6O rein + NO^3H rein = $C^2H^4(HO^3N)$ rein + H^2O flüssig . . . . + 5800,
C^2H^6O gelöst + NO^3H gelöst = $C^2H^4(HO^3N)$ gelöst + Wasser . . . — 3000;
$C^3H^8O^3$ + $3NO^3H$ = $C^3H^2(HO^3N)^3$ + $2H^2O$ . . . . + 13000,
$C^3H^8O^3$ gelöst + $3NO^3H$ verd. = $C^3H^2(HO^3N)^3$ rein + Wasser . . . — 10000;
$C^6H^{14}O^6$ rein + $6NO^3H$ = $C^6H^2(HO^3N)^6$ + $6H^2O$ . . . . + 21200,
$C^6H^{14}O^6$ gelöst + $6NO^3H$ verd. = $C^6H^2(HO^3N)^6$ + $6H^2O$ . . . . . — 17100.

Lösungswärme:

$C^2H^4(HO^3N)$ + 180-faches Gewicht Wasser bei 16° . . . . + 990.

Bildungswärme des *Oxalsäure-Aethyläthers*. BERTHELOT (*Compt. rend.* 1876, 82, 357).

Es wurde zunächst gefunden:

$(C^2H^4)^2H^2C^2O^4$ + $2H^2O$ flüssig = $C^2H^2O^4$ (verd.) + $2C^2H^6O$ gelöst. . . . + 6580,
$(C^2H^4)^2H^2C^2O^4$ + Na^2O verd. = $C^2Na^2O^4$ gelöst + $2C^2H^6O$ verd. . . . +35200,
$(C^2H^4)^2H^2C^2O^4$ + 250 Theile Wasser . . . . — 3080;

daher:

$(C^2H^4)^2H^2C^2O^4$ gelöst + Wasser = $C^2H^2O^4$ gelöst + $2C^2H^6O$ gelöst . . . + 3500;

wonach:

$2C^2H^6O$ gelöst + $C^2H^2O^4$ gelöst = $(C^2H^4)^2H^2C^2O^4$ {rein . . . . — 6580
{gelöst + $2H^2O$ . . . — 3500
$2C^2H^6O$ rein + $C^2H^2O^4$ fest = $(C^2H^4)^2H^2C^2O^4$ flüssig + $2H^2O$ flüssig . — 3790

Bildungswärme des *Oxalsäure-Methyläthers*. BERTHELOT (*Compt. rend.* 1876, 82, 358).

Die thermischen Versuche ergaben:

$(CH^2)^2H^2C^2O^4$ fest + $2H^2O$ flüssig = $C^2H^2O^4$ verd. + $2CH^4O$ verd. . . . — 100,
$(CH^2)^2H^2C^2O^4$ + Na^2O verd. = $C^2Na^2O^4$ verd. + $2CH^4O$ verd. . . . + 28050,
$(CH^2)^2H^2C^2O^4$ + 200 Theile Wasser . . . . — 2240;

wonach:

$2CH^4O$ gelöst + $C^2H^2O^4$ verd. = $(CH^2)^2H^2C^2O^4$ gelöst + $2H^2O$ . . . — 2340,
$2CH^4O$ rein + $C^2H^2O^4$ = $(CH^2)^2H^2C^2O^4$ fest + $2H^2O$ flüssig . . . . + 1600.

Ueber die Bildungswärme der *Amide* hat BERTHELOT (*Compt. rend.* 1876, 82, 399) Untersuchungen angestellt:

$(C^2H^4)^2C^2H^2O^4$ Oxalsäureäther rein + $2NH^3$ verd. = $C^2O^2H^4N^2$ Oxamid
fest + $2C^2H^6O$ verd. . . . . + 26400.

Nun ist nach den mit Natron erhaltenen Werthen:
$(C^2H^4)^2C^2H^2O^4$ rein + $2NH^3$ verd. = $C^2H^2O^4.2NH^3$ oxals. Ammoniak gelöst + $2C^2H^6O^2$ verd. . . . . + 32000.

Zieht man von dem Unterschied 32000 — 26400 = 5600 die Lösungswärme des oxals. Ammoniaks, — 8000, ab, so erhält man die Bildungswärme des *Oxamids* aus dem festen Ammoniaksalz:

$C^2H^2O^4.2NH^3$ kryst. = $C^2O^2H^4N^2$ + $2H^2O$ flüssig . . . — 2400,
„ „ Gas „ . . . — 21700.

Umgekehrt entbindet die Aufnahme von Wasser durch das Oxamid unter Bildung von oxals. Ammoniak 2400 cal.

Die Bildungswärme des gelösten *Formamids* aus dem gelösten ameisens. Ammoniak beträgt — 1000 cal.

Aus den oben mitgetheilten Bildungswärmen der *Aether* (siehe S. 659) und der *Amide* (siehe S. 659) geht hervor, daß die Aufnahme von Wasser durch diese organischen Verbindungen unter Umwandlung der gelösten Aether in verdünnte Säuren und Alkohole, und der Amide in Ammoniaksalze Wärme entbindet, und zwar gegen 1200 cal für 1 Mol. aufgenommenes Wasser. Es begreift sich leicht die Wichtigkeit dieser Thatsache für die thierische Wärme. BERTHELOT (*Compt. rend.* 1876, 82, 399, 400).

Bildungswärmen *organischer von der Salpetersäure sich ableitender Verbindungen.* BERTHELOT (*Compt. rend.* 73, 260; *J. B.* 1871, 80):

*Salpetersäureäther**: $C^2H^6O + NO^3H = C^2H^4(NO^3H) + H^2O$ 5800
Nitroglycerin: $C^3H^8O^3 + 3NO^3H = C^3H^2(NO^3H)^3 + 3H^2O$ 13000
Nitromannit: $C^6H^{14}O^6 + 6NO^3H = C^6H^2(NO^3H)^6 + 6H^2O$ 21200
Schießbaumwolle: $C^{12}H^{20}O^{10} + 5NO^3H = C^{12}H^{10}O^5(NO^3H)^5 + 5H^2O$ . . . 55000
*Nitrostärke**: $C^6H^{10}O^5 + NO^3H = C^6H^8O^4(NO^3H) + H^2O$ 12000
*Nitrobenzol**: $C^6H^6 + NO^3H = C^6H^5NO^2 + H^2O$ 36200
Dinitrobenzol: $C^6H^5NO^2 + NO^3H = C^6H^4(NO^2)^2 + H^2O$ 36060
Chlornitrobenzol: $C^6H^5Cl + NO^3H = C^6H^4ClNO^2 + H^2O$ 3600
Nitrobenzoësäure . . . . 36000.

* Für die Darstellung der besternten Körper wurde Salpetersäure vom spec. Gewicht 1·50 angewandt, sonst Salpeterschwefelsäure.

Die *explosive Kraft* ist um so größer, je mehr Gas und je mehr Wärme die (innere) Verbrennung liefert. Die Wärmeentbindung bei der Verbrennung wird aber unter sonst gleichen Verhältnissen um so beträchtlicher sein, je weniger Wärme sich bei der vorgängigen Vereinigung der Salpetersäure mit dem organischen Körper entbunden hat, d. h. je weniger die Energie der verbrennenden Säure und des verbrennlichen Bestandtheils sich bei dem Vorgang der Verbindung verringert hat. Die leicht und unter furchtbaren Wirkungen vor sich gehende Zersetzung des *Nitroglycerins* erklärt sich aus dem Umstand, daß nach obigen Zahlen die Salpetersäure und das Glycerin bei der Vereinigung fast alle ihre Energie bewahrt haben (siehe auch S. 659).

Die Wärmeerscheinungen bei der Umwandlung der *Untersalpetersäure* in *Salpetersäure* und bei der *Einführung dieser beiden Körper in organische Verbindungen* haben L. TROOST und P. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* 73, 378; *J. B.* 1871, 81) bestimmt. Dieselben fanden durch directe Versuche für die Wärmeentbindung bei der Vereinigung von 1 Aeq. flüssiger Untersalpetersäure mit Sauerstoffgas zu, mit dem 100-fachen Gewicht Wasser verdünnter Salpetersäure 23500 cal. Die Reduction der Salpetersäure durch Wasserstoff unter Bildung von Untersalpetersäure und Wasser liefert demnach 34460 — 23500 = 10960 cal für 1 Aeq. Es liefert die Reduction der Säure im Maximum der Concentration 17500 cal, von den Dichten 1·48, 1·46, 1·43, = 17100, 16900, 15300 cal. Die durch Salpetersäure erzeugten Wärmewirkungen hängen demnach sehr von ihrer Concentration ab. — Folgende Tabelle enthält die hauptsächlichsten Ergebnisse der angestellten *Substitutionsversuche*:

Substitutions-producte.	Wärmeentwicklung durch 1 Aeq. des organischen Körpers.	Wärmeentwicklung durch Reduction der angewandten Salpetersäure.	Durch die Verbindung verlorene Wärme.
Nitrobenzin	38400	16900	21500
Dinitrobenzin	76800	34400	42400
Nitrotoluol	38000	16900	21100
Dinitrotoluol	76000	34400	41600
Nitronaphtalin	36500	15200	21300
Dinitronaphtalin	73000	32300	40100

Die Erzeugung der *Aether der Salpetersäure* ist von einer geringeren Wärmeentwicklung begleitet:

Salpetersäureäther.	Wärmeentwickelung durch 1 Aeq. des Körpers.	Wärmeentwicklung durch 1 Aeq. gebundner Salpetersäure.
Nitroglycerin	19000	6330
Schießbaumwolle	52000	10400
Nitromannit	24500	4080.

Hiernach ist der allgemeine, schon von Berthelot (S. 660) gezogene, Schluß richtig, daß für dieselbe Menge gebundenen Stickstoffs die verfügbare mechanische Arbeit in den Salpetersäureäthern größer ist als in den Nitrosubstitutionsproducten.

Aus *früheren thermochemischen Untersuchungen* von P. A. Favre und J. T. Silbermann (*Ann. chim. phys.* [3] 34, 357 bis 450; 36, 5 bis 47; 37, 406 bis 508; *J. B.* 1852, 17 bis 24; 1853, 10 bis 22), von P. A. Favre (*J. B.* 1853, 22 bis 29), von Th. Andrews (*J. B.* 1847 u. 1848, 47 bis 52; 1849, 27; 1850, 30 bis 35) u. A. sind in nachfolgenden Tabellen, für welche die auf die Formeln bezogenen Wärmeentwicklungen dem *Dictionnaire de chimie* 1870, I, 2, S. 825 bis 827 entnommen sind, vorwiegend solche chemische Vorgänge berücksichtigt, welche in gleicher Ausdehnung noch nicht erforscht sind von neueren Beobachtern wie Berthelot und Thomsen, die an Vorzüglichkeit der Apparate und Genauigkeit der Messungen ihre Vorgänger nach reicheren Erfahrungen übertreffen. Soweit Wiederholungen vorkommen, mögen dieselben zur Beurtheilung des Grades der Uebereinstimmung zwischen den älteren und den neueren Versuchsergebnissen dienen.

Verbrennungswärmen.

Substanz.		Wärmeentwicklung für 1 g.	Wärmeentwicklung für vorstehende Formel.	Forscher.	
	H^2 zu H^2O	33808	67616	Andrews.	*J. B.* 1847 u. 1848, 48. vgl. S. 289, 292.
	„ „ „	34462	68924	Favre u. Silbermann.	*Ann. chim. phys.* (3) 34, 399.
Holzkohle	C zu CO^2	7678	92136	Andrews.	*J. B.* 1847 u. 1848, 49.

Substanz.		Wärmeentwicklung für 1 g.	Wärmeentwicklung für vorstehende Formel.	Forscher.	
Holzkohle	C zu CO^2	8080	96960	FAVRE u. SILBERMANN.	*Ann. chim. phys.* (3) 34, 414.
Zuckerkohle	" " "	8040	96480	"	*Das.* 423.
Kohle aus Gasretorten	" " "	8047	96564	"	"
Graphit, natürlicher	" " "	7797	93564	"	*Das.* 424.
" von Hochöfen	" " "	7762	93144	"	"
Diamant	" " "	7770	93240	"	*Das.* 425.
" vorher auf 400 bis 500° erhitzt	" " "	7879	94550	"	"
Schwefel, natürl., künstl., kryst., alt geschmolzen	S zu SO^2	2220	71040	"	*Das.* 447.
Schwefel, frisch geschm.	" " "	2260	72320	"	"
" in Blumen	" " "	2307	73321	ANDREWS.	*J. B.* 1847 u. 1848, 49.
Phosphor, gelber	P^2 zu P^2O^5	5747	356314	"	"
Zink	Zn zu ZnO	1301	84825	"	"
Eisen	Fe^3 zu Fe^3O^4	1582	265776	"	"
Zinn	Sn zu SnO^2	1147	135360	"	"
Kupfer	Cu " CuO	603	38290	"	"
Kohlenoxyd	CO zu CO^2	2431	68068	"	*Das.* 48.
		2403	67284	FAVRE u. SILBERMANN.	*Ann. chim. phys.* (3) 34, 408.
Kohle zu Kohlenoxyd	C zu CO	2470	29600		
Schwefelkohlenstoff	CS^2 zu $CO^2 + 2SO^2$	3400	258400	"	*Ann. chim. phys.* (3) 34, 450.
Zinnoxydul	SnO zu SnO^2	521	69584	ANDREWS.	*J. B.* 1847 u. 1848, 49.
Kupferoxydul	Cu^2O zu CuO	256	36608	"	"
	Ueberführung in $CO^2 + H^2O$				
Sumpfgas	CH^4	13108	209728	"	*J. B.* 1847 u. 1848, 48.
		13063	209008	FAVRE u. SILBERMANN.	*Ann. chim. phys.* (3) 34, 427.
Aethylen	C^2H^4	11942	334376	ANDREWS.	*J. B.* 1847 u. 1848, 48.
		11858	332024	FAVRE u. SILBERMANN.	*Ann. chim. phys.* (3) 34, 428.
Amylen	C^5H^{10}	11491	804370	"	*Das.* 429.
Diamylen	$C^{10}H^{20}$	11303	1582420	"	*Das.* 430.
Ceten	$C^{16}H^{32}$	11055	2476328	"	"
Tetramylen	$C^{20}H^{40}$	10928	3059840	"	"
Citronenöl	$C^{10}H^{16}$	10959	1490424	"	*Das.* 443.
Terpentinöl	"	10852	1475872	"	"
Tereben	$C^{10}H^{16}$	10662	1450032	"	"
Aether	$C^4H^{10}O$	9028	668072	"	*Das.* 433.
Holzgeist	CH^4O	5307	169824	"	*Das.* 434.

Substanz.		Wärmeentwicklung für 1 g.	Wärmeentwicklung für vorstehende Formel.	Forscher.	
Alkohol	C^2H^6O	7184	330464	Favre u. Silbermann.	*Das.* 434.
		6850	315100	Andrews.	
Amylalkohol	$C^5H^{12}O$	8959	788392	Favre u. Silbermann.	*Ann. chim. phys.* (3) 34, 435.
Aethal, flüssig	$C^{16}H^{34}O$	10629	2572218	„	*Das.* 436.
Aceton	C^3H^6O	7303	394362	„	„
Ameisensäure	CH^2O^2	2091	96186	„	*Das.* 438.
Essigsäure	$C^2H^4O^2$	3505	210300	„	„
Buttersäure	$C^4H^8O^2$	5647	496936	„	*Das.* 439.
Valeriansäure	$C^5H^{10}O^2$	6439	656778	„	„
Palmitinsäure	$C^{16}H^{32}O^2$	9316	2384896	„	„
Stearinsäure	$C^{18}H^{36}O^2$	9716	2759344	„	„
Ameisens. Methyl	$C^2H^4O^2$	4197	251820	„	*Das.* 441.
Essigs. Methyl	$C^3H^6O^2$	5342	395308	„	„
Ameisens. Aethyl	„	5279	390646	„	„
Essigs. Aethyl	$C^4H^8O^2$	6293	553784	„	„
Butters. Methyl	$C^5H^{10}O^2$	6798	693447	„	„
Butters. Aethyl	$C^6H^{12}O^2$	7091	822556	„	„
Valerians. Methyl	$C^6H^{12}O^2$	7376	855616	„	„
Valerians. Aethyl	$C^7H^{14}O^2$	7835	1018550	„	„
Essigs. Amyl	$C^7H^{14}O^2$	7971	1036230	„	„
Valerians. Amyl	$C^{10}H^{20}O^2$	8544	1469568	„	„
Walrath	$C^{32}H^{64}O^2$	10342	4964160	„	„
Phenol	C^6H^6O	7842	737148	„	*Das.* 443.

Verbindungswärmen mit Chlor, Brom und Jod,
direct gefunden.

Substanz.	Product.	Wärmeentwicklung für 1 g.	Wärmeentwicklung für vorstehende Formel.		
H	HCl	24087	24087	Abria.	
		23783	23783	Favre und Silbermann.	*Ann.chim. phys.*(3)34, 403.
K	KCl	2655	104476	Andrews.	
Fe^2	Fe^2Cl^6	1745	196170	„	
Zn	$ZnCl^2$	1529	101316	„	
Sn	$SnCl^4$	1079	126888	„	
As	$AsCl^3$	994	74976	„	
Cu	$CuCl^2$	961	60988	„	
Sb	$SbCl^3$	707	91473	„	
Zn	$ZnBr^2$	1269	81280	„	
Fe^2	Fe^2Br^6	1277	142998	„	
Zn	ZnJ^2	819	53234	„	
Fe^2	Fe^2J^6	463	48276	„	

Verbindungswärmen mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod, Schwefel, abgeleitet aus der Lösung in Säuren, aus der Verdrängung auf nassem Weg u. s. w., bezogen auf den trockenen Zustand.

Substanz.	Product.	Wärmeentwicklung für 1 g.	Wärmeentwicklung für vorstehende Formel.	Forscher.	
H	HBr	9322	9322	FAVRE u. SILBERMANN	*Ann. chim. phys.*(3)37,453
H	HJ	−3606	−3606	"	*Das.* 456.
H^2	H^2S	2741	5482	"	*Das.* 459.
H^3	H^3N	7576	22728	" "	*Das.* 461. vergl. S. 290.
K	KCl	2588	100960	"	*Das.* 450.
K	KBr	2308	90188	"	*Das.* 453.
K	KJ	1977	77268	"	*Das.* 456.
K^2	K^2S	1177	91276	"	*Das.* 459.
Na	NaCl	4126	94847	"	*Das.* 450.
Zn	ZnO	1291	83915	"	*Das.* 442, 444.
Zn	$ZnCl^2$	1547	100592	"	*Das.* 450.
Zn	ZnS	644	41880	"	*Das.* 459.
Fe	FeO	1353	75656	"	*Das.* 442.
Fe	$FeCl^2$	1775	99302	"	*Das.* 450.
Fe	FeS	634	35506	"	*Das.* 459.
Cu	CuO	684	43770	"	*Das.* 442.
Cu	$CuCl^2$	923	59048	"	*Das.* 450.
Cu	CuS	285	18266	"	*Das.* 459.
Pb	PbO	266	55350	"	*Das.* 443.
Pb	$PbCl^2$	430	89460	"	*Das.* 449, 450.
Pb	$PbBr^2$	315	65604	"	*Das.* 453.
Pb	PbJ^2	223	46416	"	*Das.* 456.
Pb	PbS	92	19112	"	*Das.* 459.
Ag^2	Ag^2O	57	12226	"	*Das.* 443.
Ag	AgCl	322	34800	"	*Das.* 449, 450.
Ag	AgBr	237	25618	"	*Das.* 453.
Ag	AgJ	173	18651	"	*Das.* 456.
Ag^2	Ag^2S	51	11048	"	*Das.* 459.

Die *isomeren Körper* von gleicher chemischer Function geben bei der Entstehung aus ihren Elementen sowie auch bei der Bildung ihrer isomeren Derivate fast die gleiche Wärmeentwicklung. BERTHELOT (*Compt. rend.* 1876, 83, 415).

C^3H^6O { Orthopropylaldehyd: Bildungswärme aus den Elementen + 69000 (siehe S. 656)
Aceton: " " " " + 65000 (siehe S. 656)

C^3H^6O { Propylaldehyd: Verbrennungswärme . . . . + 420000 (siehe S. 656)
Aceton: " . . . . + 424000 (siehe S. 656)

$C^3H^8O^2$ { Propylalkohol: Verbrennungswärme, durch Interpolation + 476000 bis 481000
Isopropylalkohol: " indirect bestimmt + 476000
BERTHELOT (*Compt. rend.* 1876, 82, 299).

$C^3H^8O^2$ { Propylalkohol: Umwandlung in Propylschwefelsäure −4050 resp. + 15900 (s. S. 657)
Isopropylalkohol: " " Isopropylschwefelsäure −3300 resp. + 17100 (s. S. 657)

$C^2H^6SO^4$ { Aethylschwefelsäure: Bildungswärme aus Alkohol −4700 resp. + 14700 (s. S. 657)
Isäthionsäure: " " " −3400 resp. + 16000 (s. S. 657)

C^4H^7OCl	Chlorid der Gährungs-Buttersäure	Umwandlungswärme durch Wasser:	14750	siehe S. 658.
	„ „ Isobuttersäure		13080	
C^4H^7OBr	Bromid der Gährungs-Buttersäure		12840	
	„ „ Isobuttersäure		13013	
C^5H^9OCl	Chlorid der Valeriansäure durch Oxydation		13430	
	„ „ „ aus Baldrian		12660	
C^5H^9OBr	Bromid der Valeriansäure durch Oxydation		12600	
	„ „ „ aus Baldrian		12580	

Durch zahlreiche Beispiele aus den verschiedenen Theilen der Thermochemie sucht J. THOMSEN (*Deutsche Ges. Ber.* 1874, 452 bis 461; *J. B.* 1874, 120 und früher *Deutsche Ges. Ber.* 1872, 170; *J. B.* 1872, 95) den Satz zu begründen, daß *analoge chemische Vorgänge* von Wärmeentwicklungen begleitet sind, die entweder selbst *Multiplen gemeinschaftlicher Constanten* sind, oder deren Differenzen sich als solche herausstellen.

Die *Bildungswärme krystallisirter Hydrate* ergibt sich als der Unterschied der S. 512 bis 544 gegebenen Lösungswärme des krystallisirten Hydrats und des wasserfreien Körpers. So sind beispielsweise aus den S. 524 gegebenen Lösungswärmen für die nachverzeichneten Hydrate die beigefügten Bildungswärmen berechnet worden. BERTHELOT (*Compt. rend.* 77, 24 bis 32; *J. B.* 1873, 79).

SO^3 fest	+	H^2O fest	= SO^4H^2 fest		19800,
BaO „	+	„ „	= BaH^2O^2 „		16200,
SrO „	+	„ „	= SrH^2O^2 „		15800,
CaO „	+	„ „	= CaH^2O^2 „		13600,
$C^2H^2O^4$	+	$2H^2O$ fest	3340	oder für H^2O	1660,
KHO	+	$2H^2O$ „	9630	„ „ „	4820,
BaH^2O^2	+	$9H^2O$ „	11440	„ „ „	1280,
SrH^2O^2	+	$9H^2O$ „	11840	„ „ „	1320,
$BaCl^2$	+	$2H^2O$ „	4000	„ „ „	2000,
$SrCl^2$	+	$6H^2O$ „	9680	„ „ „	1620,
$NaBr$	+	$2H^2O$ „	1300	„ „ „	640,
NaJ	+	$2H^2O$ „	2420	„ „ „	1220,
SO^4Na^2	+	$10H^2O$ „	4560	„ „ „	460,
$C^2H^3NaO^2$	+	$3H^2O$ „	4370	„ „ „	1460,
$(C^2H^3O^2)^2Ca$	+	H^2O „	1660	„ „ „	240,
$(C^2H^3O^2)^2Sr$	+	$^1/_2H^2O$ „	—420	„ „ „	—
$(C^2H^3O^2)^2Ba$	+	$3H^2O$ „	1760	„ „ „	580,
$(CHO^2)^2Sr$	+	$2H^2O$ „	3200	„ „ „	1600,
$(C^2H^3O^2)^2Zn$	+	$2H^2O$ „	4000	„ „ „	2360,
„	+	H^2O „	2020	„ „ „	2020,
$(CHO^2)^2Zn$	+	$2H^2O$ „	3520	„ „ „	1760,
$2C^2H^3O^2)^2Cu$	+	H^2O „	160	„ „ „	160,
$(CHO^2)^2Cu$	+	$4H^2O$ „	2640	„ „ „	660,
$(C^2H^3O^2)^2Pb$	+	$3H^2O$ „	2640	„ „ „	880.

Die Zahlen für die Hydrate von Säuren und von Basen bieten keine einfache Beziehung, sind aber viel größer als diejenigen für die Hydrate der Salze, welche Krystallisationswasser enthalten, und ebenfalls keine einfachen Beziehungen zeigen. So z. B. verliert Natriumacetat sein ganzes Krystallwasser im leeren Raum, während die Bindung eines jeden Moleküls Wasser 1460 cal entbindet; dagegen verliert das Kupferacetat, welches neunmal weniger Wärme, 160 cal, entbindet, sein Wasser nicht im leeren Raum.

Dem *Natriumbutyrat* kommen die nachverzeichneten Lösungswärmen zu. BERTHELOT (*Ann. chim. phys.* 1875 [5] 6, 434; *J. B.* 1875, 85).

$C^4H^7NaO^2$	bei 100° getrocknet	+ 4270,
„	kalt im luftleeren Raum getrocknet	+ 4210,
$C^4H^7NaO^2$, $^1/_2H^2O$		+ 3660,
$C^4H^7NaO^2$, $3H^2O$		+ 3440.

Hiernach gibt die Bildung der *krystallisirten Hydrate* aus Wasser und wasserfreiem Salz folgende Wärmeentwicklungen:

$C^4H^7NaO^2 + {}^1/_2H^2O$ flüssig $= C^4H^7NaO^2, {}^1/_2H^2O$ . . + 580,
$C^4H^7NaO^2\ {}^1/_2H^2O + {}^5/_2H^2O$ flüssig $= C^4H^7NaO^2, 3\ H^2O$ . . + 220.

Die *Bildungswärme der Salze* im festen, wasserfreien oder krystallwasserhaltigen Zustand aus den ungelösten, wasserfreien oder krystallwasserhaltigen Basen und Säuren läßt sich aus den S. 666 ff. gegebenen Neutralisationswärmen und den S. 512 bis 544 gegebenen Lösungswärmen der betreffenden Körper ableiten. (Vgl. S. 665.) So sind beispielsweise aus den S. 625 gegebenen Neutralisationswärmen und den S. 524 gegebenen Lösungswärmen die nachverzeichneten Bildungswärmen berechnet worden. Berthelot (*Compt. rend.* 77, 24 bis 32; *J. B.* 1873, 80).

Bildungswärme von schwefels. Salzen aus Säure und Basen.

Anhydride der Säure und Basen.	$SO^3 + BaO = SO^4Ba$	102000,
	$SO^3 + SrO = SO^4Sr$	95600,
	$SO^3 + CaO = SO^4Ca$ ungefähr . . .	84000,
	$SO^3 + PbO = SO^4Pb$	60800,
	$SO^3 + ZnO = SO^4Zn$	45000,
	$SO^3 + CuO = SO^4Cu$	42600.
Hydrate der Säure und Basen.	$SO^4H^2 + 2KHO = SO^4K^2 + 2H^2O$ fest . . .	81200,
	$SO^4H^2 + 2NaHO = SO^4Na^2 + 2H^2O$ „ . . .	69400,
	$SO^4H^2 + BaH^2O^2 = SO^4Ba + 2H^2O$ „ . . .	65400,
	$SO^4H^2 + SrH^2O^2 = SO^4Sr + 2H^2O$ „ . . .	59600,
	$SO^4H^2 + CaH^2O^2 = SO^4Ca + 2H^2O$ „ . . .	50800,
	$SO^4H^2 + PbH^2O^2 = SO^4Pb + 2H^2O$ „ . . .	39800,
	$SO^4H^2 + ZnH^2O^2 = SO^4Zn + 2H^2O$ „ . . .	26200,
	$SO^4H^2 + CuH^2O^2 = SO^4Cu + 2H^2O$ „ . . .	21000,
Saure Salze.	$SO^4H^2 + KHO = SO^4KH + H^2O$ „ . . .	48200,
	$SO^4H^2 + NaHO = SO^4NaH + H^2O$ „ . . .	42700.

Die Bildungswärmen nehmen mit der Beständigkeit ab, ohne daß irgend eine einfache Beziehung der Zahlen, eine gemeinschaftliche Constante, zu gewahren wäre.

Bildung von *organischen* Salzen.

Die nachstehenden Zahlen entsprechen folgender Reaction: Säure + Basishydrat = Salz + Wasser, alle Körper fest:

1. Salze einbasischer Säuren:

$CHKO^2$	25600,	$C^2H^3KO^2$	21800,	$C^5H^9KO^2$ (Pivalat)	19800,
$CHNaO^2$	22500,	$C^2H^3NaO^2$	18400,	$C^7H^5KO^2$	22500,
$CHCa^1/_2O^2$	13300,	$C^2H^3Ca^1/_2O^2$	10600,	$C^7H^5NaO^2$	17400,
$CHSr^1/_2O^2$	16700,	$C^2H^3Sr^1/_2O^2$	14700,	$C^7H^5Ca^1/_2O^2$	7700.
$CHBa^1/_2O^2$	18600,	$C^2H^3Ba^1/_2O_2$	15200,		
$CHZn^1/_2O^2$	6100,	$C^2H^3Zn^1/_2O^2$	3700,		
$CHCu^1/_2O^2$	5200,	$C^2H^3Cu^1/_2O^2$	4500,		
$CHPb^1/_2O^2$	10200.	$C^2H^3Pb^1/_2O^2$	6300.		

2. Salze zweibasischer Säuren:

Oxalate	$C^2K^2O^4$	58800 : 2 =	24900,
	$C^2Na^2O^4$	53000 : 2 =	26500,
	C^2NaHO^4		28400,
Tartrate	$C^4H^4K^2O^6$	53800 : 2 =	26900,
	$C^4H^4Na^2O^6$	45900 : 2 =	22900,
	$C^4H^5NaO^6$		26200,
	$C^4H^4NaKO^6$	49500.	

Die Bildungswärmen der zweibasischen Salze überragen diejenigen äquivalenter Mengen der entsprechenden einbasischen, der Sulfate diejenigen der organischen Salze. Die Unterschiede zwischen den auf die Salze der Alkalien und der alkalischen Erden sich beziehenden Wärmemengen sind für alle von dem nämlichen Größenrang. Alle solche Regelmäßigkeiten finden nur Anwendung auf die wasserfreien Salze. Die Löslichkeit oder Unlöslichkeit ist nur von geringem Belang, wie eine Vergleichung von Sulfaten mit Formiaten oder Acetaten lehrt.

Bildung von sauren Salzen, Doppelsalzen u. s. w.

SO^4K^2	+ SO^3	= $S^2O^7K^2$	26000
$S^2O^7K^2$	+ H^2O fest	= $2SO^4KH$	8600
SO^4K^2	+ SO^4H^2 „	= $2SO^4KH$	15200
SO^4Na^2	+ SO^4H^2 „	= $2SO^4NaH$	16000
$C^2Na^2O^4$	+ $C^2H^2O^4$	= $2C^2HNaO^4$	3800
$C^4H^4Na^2O^6$	+ $C^4H^6O^6$	= $2C^4H^5NaO^6$	6600
$C^4H^4K^2O^6$	+ $C^4H^4Na^2O^6$	= $2C^4H^4NaKO^6$	0000

Die bereits auf S. 617 bis 627, S. 479, S. 524 und auf den hier zunächst vorstehenden Seiten unmittelbar mitgetheilten und aus diesen Daten in der vorhin bezeichneten Weise weiter ableitbaren *Bildungswärmen in Lösungen*, *Auflösungswärmen* und *Bildungswärmen in fester Form* hat neuerdings BERTHELOT (*Ann. chim. phys.* 1875 [5] 4, 90 bis 111) noch ausführlicher zusammengestellt.

Die *auf den festen Körperzustand bezogenen Bildungs- und Umsetzungswärmen* haben, abgesehen von der Häufigkeit des Vorkommens chemischer Verbindungen in fester Gestalt, den besonderen Vorzug der größten *Unabhängigkeit von der Temperatur.* Es ist diese eine Folge davon, daß die Wärmecapacität fester Körper (siehe S. 38 bis 51, S. 295, 359, 373) sich gewöhnlich nur sehr langsam mit der Temperatur ändert und daß nach dem NEUMANN'schen Gesetz (siehe S. 42) jedes Element im freien Zustand und in Verbindungen im Wesentlichen dieselbe specifische Wärme besitzt.

Die *auf den Gaszustand bezogenen Bildungs- und Umsetzungswärmen* werden für verschiedene Temperaturen verschieden sein in allen Fällen, in welchen durch den chemischen Vorgang die Anzahl der Moleküle sich ändert, nach den Entwicklungen auf S. 283 ff. Auch wegen der Dissociation (siehe Seite 234 bis 246), welcher die meisten, wenn nicht alle zusammengesetzten Gase bei höheren Temperaturen unterliegen, wird sich für verschiedene Temperaturen auch eine verschiedene Wärmeentwicklung ergeben. Zudem gibt's nur verhältnißmäßig wenige chemische Vorgänge, für welche alle dabei auftretenden Körper in Gasform vorkommen.

Die auf den *Flüssigkeitszustand bezogenen Bildungs- und Umsetzungswärmen* sind in hohem Grade abhängig von der Temperatur, nach den Ausführungen auf S. 623.

Temperaturänderungen bei chemischen Vorgängen.

Die *Temperaturänderungen bei chemischen Vorgängen* hängen ab von der Energiedifferenz der vor und der nach der Umsetzung vorhandenen Körper, also von der durch den Vorgang frei gewordenen oder gebundenen Wärme, und von der Wärmecapacität der Umsetzungsproducte; vorausgesetzt daß an der Umsetzung unbetheiligte Körper nicht mit in's Spiel kommen. Es sei

t^1 die Anfangstemperatur,
t^2 die Endtemperatur;
E^1 der Energieinhalt der vor der Umsetzung vorhandenen Körper,
E^2 „ „ „ nach „ „ „ „ ;
$p^1, p^2, p^3, \ldots$ die Gewichtsmengen der einzelnen Umsetzungsproducte,
$c^1, c^2, c^3, \ldots$ die specifischen Wärmen der einzelnen Umsetzungsproducte.

Es ist dann ganz allgemein die *Temperaturänderung*

$$t^2 - t^1 = \frac{E^1 - E^2}{p^1c^1 + p^2c^2 + p^3c^3 + \ldots} \quad \ldots\ldots \quad (54).$$

Ist $E^1 > E^2$, d. h. findet bei dem Vorgange eine Wärmeentbindung statt, so ist $t^2 - t^1$ positiv, man hat eine *Temperaturerhöhung*. Ist dagegen $E^1 < E^2$, d. h. findet bei dem Vorgang eine Wärmebindung statt, so ist $t^2 - t^1$ negativ; man hat eine *Temperaturerniedrigung*.

Sind den Umsetzungsproducten noch fremde Körper beigemengt, welche an der Umwandlung nicht betheiligt waren, wie z. B. bei Verbrennungen mit Luft der Stickstoff, so erstreckt sich die Temperaturänderung auch auf diese, und ist daher in dem Divisor obigen Ausdrucks deren Wärmecapacität für eine Temperaturänderung von 1° mit einzurechnen, wodurch eine *Verringerung der Temperaturänderung* eintritt.

Die durch die sogenannten *Kältemischungen* absichtlich hervorgerufenen negativen Temperaturänderungen wurden theilweise schon (S. 542 u. 543, siehe auch S. 461) abgehandelt.

Außerdem sind unterdeß eingehendere Untersuchungen über *Kältemischungen* im Allgemeinen und insbesondere über jene aus *Schnee und Schwefelsäure* mitgetheilt worden von L. PFAUNDLER (*Wien. Akad. Ber.* [2. Abth.] 1875, 71, 509 bis 537; *J. B.* 1875, 61). Zur Beurtheilung des Werths einer Kältemischung muß man kennen: 1) dasjenige Mischungsverhältniß, welches die tiefste Temperatur hervorbringt und die Höhe dieses Minimums (*Intensität der Kältemischung*); 2) für jede andere weniger niedere Temperatur das günstigste Mischungsverhältniß, d. h. jenes, welches bei oder bis zu dieser Temperatur am meisten Wärme absorbiren kann, und die Menge der letzteren (*Abkühlungswerth der Mischung* für die betreffende Temperatur); 3) für praktische Verwendungen die äußerlichen Eigenschaften der Kältemischung, den Preis der Materialien, etwaige Wiederherstellungskosten, Transportabilität, Compendiosität, Aufbewahrbarkeit. — Schnee entwickelt mit concentrirter Schwefelsäure Wärme, mit verdünnter Säure Kälte.

Zur Berechnung des Grenzpunkts der Concentration für diese entgegengesetzten Wirkungen, als auch des Maximums der Wärmeentwicklung, des Maximums der Temperatur, des erreichbaren Minimums derselben, der Maxima der bei verschiedenen Temperaturen absorbirbaren Wärmemengen und der diesen Bedingungen entsprechenden Mischungs- und Concentrationsverhältnisse müssen bekannt sein: 1) das empirische Gesetz für die Wärmeentwicklung beim Mischen der Schwefelsäurehydrate mit Wasser; 2) die Molekularwärmen der Schwefelsäurehydrate; 3) die Erstarrungstemperatur der Schwefelsäure bei verschiedenen Concentrationen; 4) die latente Schmelzwärme des Eises; 5) die spec. Wärme des Eises. Pfaundler hat nun die angedeuteten einzelnen Fragen gelöst unter Benutzung der für 1) von Ihm (*Wien. Akad. Ber.*, 2. Abth., 71, 155 bis 178; *J. B.* 1875, 59), für 2) von Ihm (siehe S. 503) und für 3) von Ihm und E. Schnegg (*Wien. Akad. Ber.*, 2. Abth., 71, 351 bis 391; *J. B.* 1875, 23) gegebenen Werthe und der von Bunsen gegebenen Schmelzwärme 79·4 und der specifischen Wärme 0·5 des Eises. Da ein praktisches Bedürfniß besteht, die Schneemenge *s* zu kennen, welche eine gegebene Temperatur *t* hervorbringt mit der Säure von der für Kältemischungen günstigsten Concentration, und es auch interessiren dürfte, wie viel von dem Schnee gleich anfangs in Lösung geht, so hat Pfaundler eine Reihe dieser zusammengehörigen Werthe einer graphischen Interpolation entnommen und in abgerundeten Zahlen in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Gültig für Mischungen von $SO^4H^2 + 2{\cdot}874\ H^2O$ mit Schneeüberschuß.
Anfangstemperatur der Materialien 0°.

Anzahl Mol. Schnee auf 1 Mol. Säure *s*	Gleich anfangs gelöste Anzahl Moleküle Schnee $n - 2{\cdot}874$	Temperatur der entstandenen Mischung *t*	Endtemperatur der Mischung, nachdem aller Schnee gelöst τ	Abkühlungswerth der Mischung per Mol. für die Temperatur τ *q*
9·126	9·126	— 37°	— 37°	0 cal
10·5	9·3	— 36	— 30·2	2500
11·5	9·5	— 35	— 25	4000
13	9·7	— 34	— 21·5	7000
15	10	— 33	— 17·8	10000
16·5	10·2	— 32	— 16·5	11000
18·5	10·4	— 31	— 14·5	16000
21	10·6	— 30	— 12·4	20000
24	10·9	— 29	— 11	24000
26·5	11·1	— 28	— 9·5	27000
29·5	11·4	— 27	— 8·6	32000
32·5	11·7	— 26	— 7·8	37000
36	12	— 25	— 7·0	41000
40	12·4	— 24	— 5·5	46000
45	12·8	— 23	— 4·5	54000
50	13·2	— 22	— 3·9	61000
58	13·9	— 21	— 3·4	72000
66	14·4	— 20	— 3·1	83000
76	15	— 19	— 2·8	97000
87	15·7	— 18	— 2·5	114000
98	16·3	— 17	— 2·3	130000
109	17·1	— 16	— 2·1	145000

Um einen Körper auf τ^0 abzukühlen ist es am vortheilhaftesten, aus dem Hydrat $SO^4H^2 + 2{\cdot}874\ H^2O$ mit Schnee eine solche Mischung zu

machen, daß sie, nachdem aller Schnee geschmolzen ist, die Erstarrungstemperatur τ^0 besitzt. Sie hat dann im Anfang eine tiefere Temperatur t^0. Bis diese von t^0 auf τ^0 steigt muß verhältnißmäßig sehr viel Wärme von der Mischung aufgenommen werden. Von τ^0 an aber genügt viel weniger Wärme, um die Temperatur zu steigern. Die Menge Wärme nun, welche die Mischung absorbiren muß, um von t^0 auf τ^0 zu steigen, ist der Abkühlungswerth für die Temperatur τ für 1 Mol. angewandter Säure und mit q bezeichnet.

Entsprechende Tabellen für Kältemischungen aus *salpeters. Ammoniak* und *Wasser* oder *Schnee* sind berechnet worden von J. Tollinger (*Wien. Akad. Ber.* [2. Abth.] 1875, 72, 535 bis 575); aus Untersuchungen über die beim Lösen des salpeters. Ammoniaks in Wasser auftretenden Wärmeerscheinungen, unter dem Gesichtspunkt, daß das günstigste Mischungsverhältniß für die Abkühlung eines Körpers bis zu einer bestimmten Temperatur derjenigen Concentration entspricht, welche bei der gewünschten Endtemperatur gerade die Sättigung ergibt.

I. *Kältemischung aus Wasser und salpeters. Ammoniak.*

1	2	3	4	5	6			
Mischt man		So werden absorbirt an Wärmeeinheiten per Mol.	Die Temperatur der Lösung sinkt um	Die Lösung ist gesättigt bei	Abkühlungswerth der Lösung per g Salz für die Temperatur ϑ (τ), wenn die Anfangstemperatur der Materalien =			
1 Mol. Salz mit (m)	1 g Salz mit (p)	(W_m)	(Δt)	ϑ	(q) 20°	15°	10°	5°
3·35 Mol. H^2O	0·75 g Wasser	3975 *WE*	44·7°	+ 5°	33·0 *WE*	38 *WE*	44·1 *WE*	49·7 *WE*
3·79 „	0·85 „	4083	42·2	0	26·8	32·9	38·9	45·0
3·98 „	0·90 „	4127	41·3	— 2	24·1	30·3	36·6	42·8
4·18 „	0·94 „	4172	40·3	— 4	21·1	27·5	34·0	40·5
4·39 „	0·99 „	4217	39·3	— 6	17·8	24·5	31·2	37·9
4·61 „	1·04 „	4264	38·3	— 8	14·4	21·3	28·3	35·3
4·84 „	1·09 „	4311	37·4	—10	10·6	17·8	25·1	32·3
5·08 „	1·14 „	4358	36·4	—12	6·7	14·1	21·6	29·1
5·34 „	1·20 „	4408	35·5	—14	2·3	10·1	17·9	25·7
5·61 „	1·26 „	4457	34·6	—16	—	5·7	13·8	21·9
5·82 „	1·31 „	4494	33·9	—17.5	—	2·3	10·6	18·9
				Die Lösung gefriert bei (τ)				
6·63 „	1·49 „	4629	31·5	—16	—	0·9	10·1	19·3
7·98 „	1·80 „	4825	28.3	—14	—	—	9·1	19·8
9·77 „	2·20 „	5041	26·0	—12	—	—	9·7	21·8
12·26 „	2·76 „	5281	22·1	—10	—	—	6·5	21·4
16·03 „	3·61 „	5524	18·1	— 8	—	—	0·4	19·4
22·34 „	5·03 „	5863	14·0	— 6	—	—	—	15·8
34·99 „	7·82 „	6216	9·7	— 4	—	—	—	5·4
73·64 „	16·57 „	6625	5·0	— 2	—	—	—	—
100·00 „	22·50 „	6738	3·7	— 1·5	—	—	—	—
200·00 „	45·00 „	6907	1·9	— 0·8	—	—	—	—

II. Kältemischung aus Schnee und salpetersaurem Ammoniak.

1 Mischt man 1 Molekül Salz mit (*m*)	2 1 g Salz mit (*p*)	3 so werden absorbirt an Wärmeeinheiten per Molekül (W_m)	4 Die Lösung ist gesättigt bei (δ)	5 Abkühlungswerth der Lösung per g Salz für die Temperatur ϑ, respective τ *q*
3·79 Mol. Schnee	0·85 g Schnee	9540 *WE*	0°	119·2 *WE*
3·98 „	0·90 „	9858	— 2	120·7
4·18 „	0·94 „	10191	— 4	122·2
4·39 „	0·99 „	10539	— 6	123·7
4·61 „	1·04 „	10902	— 8	125·1
4·84 „	1·09 „	11281	— 10	126·6
5·08 „	1·14 „	11673	— 12	128·0
5·34 „	1·20 „	12098	— 14	129·5
5·61 „	1·26 „	12535	— 16	130·9
5·82 „	1·31 „	12875	— 17·5	131·9
			Die Lösung gefriert bei (τ)	
6·63 „	1·49 „	14176	— 16	145·3
7·98 „	1·80 „	16316	— 14	174·1
9·77 „	2·20 „	19110	— 12	209·8
12·26 „	2·76 „	22935	— 10	256·9
16·03 „	3·61 „	28607	— 8	327·0
22·34 „	5·03 „	38033	— 6	444·1
34·99 „	7·82 „	56600	— 4	675·3
73·64 „	16·57 „	112670	— 2	1375
100·00 „	22·50 „	150740	— 1·5	1882
200·00 „	45·00 „	294900	— 0·8	3650

Soll nun einem Körper eine bestimmte Wärmequantität Q entzogen werden, so gibt die Columne 2 (p) das der gewünschten Endtemperatur ϑ resp. τ (5) entsprechende günstigste Mischungsverhältniss und Columne 6 (q) die per g Salz verfügbare Kälte; $\frac{Q}{q}$ ist die nöthige Menge Salz und $p\,\frac{Q}{q}$ das dazu gehörige Wasser, respective Eis. —

Handelt es sich um *Temperaturerniedrigungen durch Verdampfung* von Flüssigkeiten, so stellt in der allgemeinen Formel (54) auf S. 668 der Zähler $E^1—E^2$ die negative Verdampfungswärme dar und der Nenner die Wärmecapacität des entstehenden Dampfs für eine Temperaturerhöhung von 1°. So berechnet sich nach den auf S. 586 gegebenen Verdampfungswärmen von Flüssigkeiten und den auf S. 276 stehenden spec. Wärmen von Gasen und Dämpfen die *theoretische Abkühlung*

für Aether: $t^2 - t^1 = \frac{-94}{0.48} = -196^0,$

für Schwefelkohlenstoff: $t^2 - t^1 = \frac{-90}{0.157} = -573^0.$

Aber die *wirkliche Abkühlung* bleibt weit hinter diesen Zahlen zurück, weil, wie Berthelot (*Ann. chim. phys.* 1875, [5] 4, 51) ausführt, die Dampfspannung der Flüssigkeit so schwach wird, daß die in einer gegebenen Zeit erzeugte Kälte durch die Wärmestrahlung der umgebenden Körper compensirt wird. Daher habe man durch Verdampfung einer Flüssigkeit selbst im Vacuum die Temperatur kaum um

mehr als 60° bis 80° unter den Siedpunkt der Flüssigkeit bei atmosphärischem Druck erniedrigen können. Eine Temperatur von —100° habe man bis jetzt nur in dem einzigen Falle des Gefrierens von Wasser im Vacuum erreicht. — Doch ist auch die Industrie auf praktischem Weg zu dem Resultat gelangt, dass kein Verfahren der Kälteerzeugung sich der Verdampfung vergleichen läßt. [Siehe z. B. H. Meidinger, über die Fortschritte in der künstlichen Erzeugung von Kälte und Eis (*Dingl. pol. J.* 217, 471 bis 478; 218, 49 bis 58, 140 bis 148, 230 bis 243)].

Was die positiven Temperaturänderungen bei chemischen Vorgängen des Näheren anlangt, so sind insbesondere die *Verbrennungstemperaturen* oder *Flammentemperaturen* von praktischer Wichtigkeit.

Es sei die theoretische Temperatur der *Knallgasflamme* zu berechnen. Nach S. 289 beträgt bei gewöhnlicher Temperatur von 15° als t^1 die Energiedifferenz zwischen 2 Gew.-Thl. Wasserstoff (H^2) und 16 Gew.-Thl. Sauerstoff (O) einerseits und den daraus gebildeten 18 Gew.-Thl. flüssigen Wassers (H^2O) 68376 cal. Diese Zahl schließt aber die Verflüssigungswärme des Wasserdampfs ein, welcher sich in Wirklichkeit nicht nur stets zunächst bildet, sondern auf den auch in der Knallgasflamme nach unserer Voraussetzung die gesammte entbundene Wärme sich überträgt. Wird dieselbe, welche für 1 g Wasser nach S. 585 bei gewöhnlicher Temperatur etwa 600 cal, also für 1 Mol. = 18 . 600 = 10800 cal ausmacht, von obiger Zahl abgezogen, so bleiben 68376 — 10800 = 57576 cal als für gewöhnliche Temperatur geltende Energiedifferenz zwischen H^2 und O einerseits und dem daraus gebildeten Wasserdampf H^2O. Die spec. Wärme von 1 Gew.-Thl. Wasserdampf ist nach S. 276 = 0·4805, mithin die Wärmecapacität von 1 Mol. Wasserdampf für eine Temperaturerhöhung von 1° = 18 . 0·4805 = 8·649 cal. Daher beträgt die Temperaturerhöhung

$$t^2 = t^1 = \frac{57576}{8{\cdot}649} = 6657^\circ$$

und die Endtemperatur $t^2 = 6657^\circ + t_1{}^\circ = 6657^\circ + 15^\circ = 6672^\circ$. Diese Berechnung schließt die Annahme in sich, daß dem Wasserdampf auch bei höheren Temperaturen die gleiche Wärmecapacität zukomme, wie sie zwischen 120° und 220° beobachtet worden ist von Regnault (*Mém. de l'acad. des sciences de l'instit. de France t.* 26, *p.* 177 *et* 178). Die berechnete Temperatur kann jedoch in Wirklichkeit nicht erreicht werden, weil schon unterhalb derselben die Dissociation des Wasserdampfs in Wasserstoff und Sauerstoff beginnt.

Findet die Verbrennung des Wasserstoffs durch *Luft* statt, so ist auch der beigemengte Stickstoff mit zu erhitzen. Da nun die Luft 77 Proc. Stickstoff enthält, so kommen auf 16 Gew.-Thl. Sauerstoff in der Luft 53·6 Gew.-Thl. Stickstoff, welche zur Erwärmung um 1° erfordern 53·6·0·2438 (siehe S. 276) = 13·08 cal. Folglich ist für den in der Luft verbrennenden Wasserstoff die Temperaturerhöhung

$$t^2 - t^1 = \frac{57576}{8{\cdot}649 + 13{\cdot}07} = 2651^\circ,$$

und die Endtemperatur $t^2 = 2651^\circ + 15^\circ = 2666^\circ$.

Bei den üblichen *Feuerungen* wirkt nach gewöhnlicher Annahme nur die Hälfte der einströmenden Luft wirklich verbrennend. Es ist dann für die Berechnung der Verbrennungstemperatur in dem allgemeinen Ausdruck auch die Wärmecapacität der überschüssig beigemengten Luft im Divisor mit einzurechnen. Folgende Zusammenstellung enthält die berechneten Temperaturerhöhungen für einige der gewöhnlich angewandten Brennstoffe, nach H. Valérius (*Les applications de la chaleur*):

Brennstoffe.	Wärmeentbindung, durch Rechnung oder unmittelbare Beobachtung abgeleitet, bezogen auf die Gewichtseinheit.	Verbrennungstemperatur		
		mit reinem Sauerstoff.	mit dem nothwendigen Luftvolum.	mit dem Doppelten des nothwendigen Luftvol.
Kohle bei der Umwandlung in Kohlensäure	8080	10227	2729	1445
Kohle bei der Umwandlung in Kohlenoxyd	2398	—	1440	—
Holz, bei 120° getrocknet . .	3616	—	2494	1291
Gewöhnliches Holz mit 20 Proc. Wasser	2756	—	1913	1102
Koaks	6868	—	2393	1341
Wasserstoff (vergl. S. 672)	29000	6708	2756	—
	bezogen auf die Volumeinheit			
Leuchtgas	602	7487	2531	—

Elektrochemische Erscheinungen.

Beziehung zwischen der Energie elektrischer Trennung und anderen Arten der Energie. Aus der Auffassung der positiven und negativen Elektricitäten als zweier sich mit großer Kraft anziehender Fluida folgt unmittelbar, daß eine Trennung derselben ebensowohl einen Aufwand an Energie erfordert, wie wenn man einen Stein durch Aufheben von der Erde entfernt. Die in der Trennung der beiden Elektricitäten verbrauchte Energie erscheint jedoch wieder als potentielle oder Energie der Lage (siehe S. 7), insofern die beiden Körper, welche die geschiedenen Elektricitäten empfangen haben, nunmehr das Bestreben zeigen, sich einander zu nähern. In der Elektrisirmaschine wird mechanische Energie in die Energie elektrischer Trennung verwandelt, wie schon daraus hervorgeht, daß, wenn Elektricität erzeugt wird, die Drehung der Maschine eine größere Kraftanstrengung erfordert, wie wenn keine erzeugt wird. In einem Turmalin dagegen wird bei einem Temperaturwechsel offenbar Energie der Wärme in Energie elektrischer Trennung verwandelt, insofern die Scheidung der beiden Elektricitäten des Krystalls nicht erfolgt, ohne daß eine gewisse Wärmemenge verschwindet. — Indem man zwei entgegengesetzt elektrischen Körpern gestattet, sich einander zu nähern, wird die Energie elektrischer Trennung zunächst in die Energie sichtbarer Bewegung und hierauf, wenn ein Funken überspringt, in Wärme verwandelt. — Die Energie elektrischer Trennung verwandelt sich in die Energie strömender Elektricität, wenn zwei mit entgegengesetzten

Elektricitäten geladene Körper durch einen Leitungsdraht mit einander verbunden werden, sie verwandelt sich in absorbirte Wärme, wenn ein elektrischer Strom auf Widerstand trifft, und in *chemische Trennung*, wenn ein Strom eine chemische Verbindung zerlegt. Die chemische Trennung verwandelt sich in strömende Elektricität in der galvanischen Kette. BALFOUR STEWART (*Kurzes Lehrbuch der Physik*, *bearbeitet von* R. SCHENK 1872, 331, 393).

Elektricitätserregung. Elektrolyse.

PELTIER (*Ann. chim. phys.* 56; *Pogg.* 43) fand, daß, wenn ein galvanischer Strom die Contactstelle zwischen zwei verschiedenen Metallen durchläuft, diese je nach der Richtung des Stroms entweder erwärmt oder abgekühlt wird. Geht der galvanische Strom in derselben Richtung wie der, welcher durch die elektromotorische Kraft der sich berührenden Metalle verursacht wird, so entsteht eine Abkühlung auf der Contactstelle, im entgegengesetzten Falle aber eine Temperaturerhöhung. Es sind diese Temperaturvariationen proportional der Stromstärke. Bei gleicher Stromstärke sind die absorbirten und producirten Wärmemengen proportional den auf den Contactstellen befindlichen elektromotorischen Kräften. Folglich erhält man durch Messung dieser Wärmemengen ein relatives Maaß für die in Frage stehenden elektromotorischen Kräfte. In solcher Weise hat E. EDLUND (*Pogg.* 1871, **143**, 404 bis 428 und 534 bis 568) die elektromotorischen Kräfte beim Contact zwischen Metallen experimentell gemessen. Die Bestimmungen ergaben die nachfolgende *elektromotorische Reihe*, welche mit dem positivsten der untersuchten Metalle anfängt und mit dem negativsten derselben schließt. Die nebenstehenden Zahlen a bezeichnen die elektromotorische Kraft jedes Metalls beim Contact mit Kupfer und sind proportional der Wärmemenge, welche beim Durchgang der Einheit der Stromstärke auf der Contactstelle producirt oder absorbirt wird.

Die nämlichen Metallcombinationen wurden auch in Hinsicht ihrer thermoëlektrischen Eigenschaften untersucht. Es zeigte sich, daß die Metalle in der elektromotorischen und in der thermoëlektrischen Reihe vollkommen dieselbe Ordnung befolgen. Der thermoëlektrische Strom ging in jeder Combination auf der wärmeren Contactstelle von dem letztgenannten Metall zum ersten, also vom Kupfer zum Eisen, vom Wismuth zum Kupfer u. s. w. Die nebenstehenden Zahlen bezeichnen also auch die thermoëlektrische Kraft bei der Berührung mit Kupfer.

	Bei der Berührung	mit Kupfer
Eisen	130·99	146·18
Cadmium	6·88	9·79
Zink	0·34	0·76
Kupfer	0·00	0·00
Silber	1·29	1·89
Gold	14·76	23·92
Blei	22·20	27·27
Zinn	24·71	38·84
Aluminium	30·77	42·15
Platin	45·03	58·41
Palladium	96·23	115·04
Wismuth	783·01	835·10

Die hinsichtlich der meisten Schwermetalle auf elektroskopische Versuche gegründete, von VOLTA (*Gilb.* 10), SEEBECK (*Berl. Akad. Ber.* 1822 bis 1823), MUNK AF ROSENSCHÖLD (*Pogg.* 35), PFAFF (*Pogg.* 51), PÉCLET (*Ann. chim. phys.* [3] 2), und Anderen aufgestellte und bezüglich der meisten Metalloïde und Leichtmetalle aus dem chemischen Verhalten erschlossene *elektrische Spannungsreihe* ist folgende:

—	Platin	Wasserstoff
Sauerstoff	Silber	Mangan
Schwefel	Quecksilber	Aluminium
Selen	Wismuth	Beryllium
Stickstoff	Antimon	Magnesium
Chlor	Kupfer	Calcium
Brom	Zinn	Strontium
Jod	Blei	Baryum
Fluor	Kobalt	Lithium
Phosphor	Nickel	Natrium
Kohlenstoff	Eisen	Kalium
Gold	Cadmium	+
	Zink	

Wenn man zwei Körper aus dieser Reihe in Berührung bringt, so wird der dem negativen Ende zunächststehende negativ, der andere positiv, elektrisch. Die Stärke ihrer Erregung ist gleich der Summe der Erregungen aller übrigen dazwischen liegenden Glieder. Das Anfangs- und das Endglied geben also bei ihrer unmittelbaren Berührung die größtmöglichste elektromotorische Kraft, welche die gleiche elektrische Ausscheidung veranlaßt, wie wenn sie die Endglieder einer Säule bilden würden, in welcher die übrigen Elemente die Zwischenglieder ausmachen.

Eine Vergleichung dieser elektrischen Spannungsreihe mit der obigen elektromotorischen Reihe zeigt nicht die geringste Uebereinstimmung. Die Ursache dieser mangelnden Uebereinstimmung ist jedoch nach E. EDLUND (*Pogg.* 1871, **143**, 561) nicht schwer zu finden. Die Versuche, auf welche die Aufstellung der Spannungsreihe sich gründet, sind in einem luftvollen Raume angestellt. Wenn man also mit Hilfe des Elektroskops den elektrischen Zustand einer Scheibe von z. B. Kupfer und Zink untersucht, so hat man nicht nur Contact zwischen den beiden Metallen unter einander, sondern auch zwischen diesen und der umgebenden Luft. Da die festen Körper das Vermögen besitzen, die Gase auf ihrer Fläche mehr oder weniger zu condensiren und festzuhalten, so wird das Resultat im Allgemeinen dasselbe, auch wenn der Versuch in einem mehr oder weniger vollständigen Vacuum angestellt wird, weil die Gase auf diese Weise nicht ganz und gar von der Fläche des festen Körpers entfernt werden können. Man hat also bei diesen Versuchen drei Contacte in Betracht zu ziehen, welche alle elektromotorisch sind. Der im Elektroskop erhaltene Ausschlag ist ein Maaß der Resultante dieser drei Kräfte. Es ist deßhalb nicht zu verwundern, daß die beiden Reihen nicht übereinstimmen.

Die *vollkommen gleiche Ordnung* der Metalle in der *elektromotorischen* und *thermoëlektrischen* Reihe deutet auf einen näheren Zusammenhang zwischen den elektromotorischen und thermoëlektrischen Kräften hin. Die contact-elektromotorischen Kräfte verwandeln Wärme in Elektricität. Bei dem absoluten Nullpunkt der Wärme würden diese Kräfte keine elektrische Bewegung hervorbringen können. Unter diesen Verhältnissen ist die Annahme natürlich, daß das Vermögen dieser Kräfte, eine elektrische Bewegung hervorzubringen, auf der vorhandenen Wärmemenge beruht, oder mit anderen Worten eine Function der Temperatur

ist. Dieses ist auch von Le Roux auf experimentellem Weg bestätigt worden. Er fand nämlich, daß die Wärmemenge, welche absorbirt oder producirt wird, wenn ein galvanischer Strom die Contactstelle zwischen Wismuth und Kupfer durchläuft, größer ist, wenn der Versuch bei 100° als wenn derselbe bei gewöhnlicher Lufttemperatur angestellt wird. Die elektromotorische Kraft beim Contact zwischen Wismuth und Kupfer ist also bei dem ersteren Temperaturgrade größer als bei dem letzteren. Wenn man mehrere Metalle mit einander zu einem Ring zusammenlöthet, so ist, wenn die Temperatur auf allen Löthstellen dieselbe ist, die Summe der elektromotorischen Kräfte gleich Null. Wenn dagegen die Temperatur auf einer der Löthungsstellen erhöht wird, so entsteht ein thermoëlektrischer Strom, weil die elektromotorische Kraft durch die Temperaturerhöhung verändert wird. Der thermoëlektrische Strom ist also ein Maaß für die Veränderung, welche die contactelektromotorische Kraft erleidet, wenn die Temperatur erhöht oder erniedrigt wird.

Die elektromotorischen und thermoëlektrischen Kräfte einiger *Metalllegirungen* im Contact mit Kupfer hat A. F. Sundell (*Pogg.* 149, 144; *J. B.* 1873, 121) bestimmt und den von Edlund (siehe Seite 674) für die einfachen Metalle gefundenen Satz, daß jeder Körper in der thermoëlektrischen Spannungsreihe dieselbe Stelle einnimmt wie in der elektromotorischen, auch für die untersuchten Legirungen bewahrheitet. Es ergab sich folgende Spannungsreihe, worin jeder voranstehende Körper elektropositiv gegen jeden nachfolgenden ist. *E* bedeutet die elektromotorische, *Th* die thermoëlektrische Kraft, *q* den Quotienten beider:

	E	*Th*	*q*
Leg. v. 12 Thl. Wismuth mit 1 Thl. Zinn	254·74	270·69	1·10
„ „ 8 „ „ „ 1 „ „	234·18	236·39	1·09
„ „ 4 „ „ „ 1 „ „	137·49	145·75	1·06
Eisen	82·36	86·12	1·05
Leg. v. 2 Thl. Wismuth mit 1 Thl. Zinn	49·76	51·59	1·04
Kupfer	0	0	
Neusilber	98·08	103·12	1·05
Leg. v. 32 Thl. Wismuth mit 1 Thl. Antimon	295·01	295·24	1·00
Wismuth	417·14	460·06	1·10
Leg. v. 32 Thl. Wismuth mit 3 Thl. Antimon	533·98	680·94	1·29

Diese Resultate gelten nur für Wärmegrade unter 30°. — Ferner wurde noch beobachtet, daß sowohl das reine Wismuth als auch seine Legirungen mit Zinn eine stetige Abnahme ihrer elektromotorischen und thermoëlektrischen Kräfte mit der Zeit erleiden.

Die *Elektricitätserregung bei der Berührung eines Metalls mit einer Flüssigkeit.* Nachstehende Tabelle gibt für verschiedene Metalle und Flüssigkeiten die relative Stärke der Erregung:

	Zink.	Blei.	Eisen.	Kupfer.	Platin.
Verdünnte Schwefelsäure 1/50 .	— 27	— 14	— 13	— 2·5	+ 6
Verdünnte Salpetersäure 1/50 .	— 26	— 13	— 8	— 2·5	+ 4
Kalilauge 1/20	— 30	— 24	— 19·5	— 11·5	— 5
Schwefelkalium	— 30	— 17·5	— 17·5	— 22·5	— 17

Die Art und Stärke des elektrischen Gegensatzes zwischen dem Metall und der Flüssigkeit ist durch das chemische Verhalten derselben bedingt. Im Allgemeinen werden diejenigen Metalle in Berührung mit einer bestimmten Flüssigkeit am stärksten negativ erregt, welche am

stärksten angegriffen werden. (Nach *Joh. Müller's Lehrbuch der Physik und Meteorologie,* 7. Aufl. 1868, 2, 197).

Spannungsreihe der Metalle in Flüssigkeiten. Die nachstehende Tabelle gibt das elektromotorische Verhalten der Metalle in den wichtigsten Flüssigkeiten an. Es ist auch bei diesen Reihen stets das vorhergehende Metall positiv gegen das nachfolgende, d. h. der Strom geht in dem Verbindungsdrahte von dem nachfolgenden zu dem vorhergehenden Metall.

Spannungsreihen der Metalle in					
Wasser, FECHNER (*Schw.* 1828, 53)	Verd. Schwefelsäure, POGGENDORFF (*Pogg.* 73)	Verd. Salpetersäure, FARADAY (*Pogg.* 53)	Conc. Salpetersäure,	Conc. Salpetersäure, SCHÖNBEIN (*Pogg.* 43)	Cyankaliumlösung, POGGENDORFF (*Pogg.* 66)
+	+	+	+	+	+
Zink	Zink	Zink	Cadmium	Passives (s. S. 680) Eisen	Amalgam. Zink
Blei	Cadmium	Cadmium	Zink	Platin	Zink
Zinn	Eisen	Blei	Blei	Bleisuperoxyd	Kupfer
Eisen	Zinn	Zinn	Zinn	Silbersuperoxyd	Cadmium
Antimon	Blei	Eisen	Eisen		Zinn
Wismuth	Aluminium	Nickel	Wismuth		Silber
Kupfer	Nickel	Wismuth	Kupfer		Nickel
Silber	Antimon	Antimon	Antimon		Antimon
Gold	Wismuth	Kupfer	Silber		Blei
	Kupfer	Silber	Nickel		Quecksilber
	Silber				Palladium
	Platin				Wismuth
					Eisen
					Platin
					Gußeisen
					Kohle.

Die angeführten Spannungsreihen gelten besonders in den Flüssigkeiten, welche auf die Metalle chemisch einwirken, für den Moment des Eintauchens und unter der Voraussetzung, daß die Metalle gleichzeitig eingetaucht werden. Geschieht dies nicht, oder beobachtet man erst längere Zeit nach dem Eintauchen, so findet man oft ganz andere Resultate, da die durch die Flüssigkeiten veränderten Metalle häufig ganz anders elektromotorisch wirksam sind als die nicht geänderten. (Nach A. WÜLLNER's *Lehrb. der Experimentalphysik,* 2. Aufl. 1872, 4, 395).

Nach W. SKEY (*Chem. News.* 23, 255; *J. B.* 1871, 122) erfahren verschiedene gutleitende *Schwefelmetalle* in Flüssigkeiten, mit denen sie sich oft in der Natur in Berührung finden, eine *so starke elektromotorische Erregung,* daß sie aus Metallsalzlösungen das Metall in zusammenhängender Form elektrolytisch ausscheiden können. Eine Säule, gebildet aus einem Stück Eisenkies und einem Stück Bleiglanz in Seewasser, scheidet Kupfer aus schwefels. Lösungen aus. Folgendes ist die VOLTA'sche Spannungsreihe für eine Anzahl untersuchter Mineralien:

\+ Einfach-Schwefeleisen.
Einfach-Schwefelmangan als Manganblende.
Einfach Schwefelzink als Zinkblende.
Zweifach-Schwefelzinn.
Halbschwefelquecksilber.
Schwefelsilber, chemisch bereitet.
Schwefelblei als Bleiglanz.
Halbschwefelkupfer als Kupferglanz.
Schwefeleisenkupfer als Kupferkies.
Zweifach-Schwefeleisen als regulärer Schwefelkies.

Dreifach-Schwefelantimon als Antimonglanz (Stibnit).
Schwefelgold.
Schwefelplatin.
Schwefeleisenarsen als Arsenkies (Mißpickel).
— Graphit.

Unter den Metallen würde Zink noch über Einfach-Schwefeleisen, Silber zwischen Schwefelsilber und Bleiglanz, Platin zwischen Schwefelplatin und Arsenikkies, endlich Kohle an das negative Ende zu setzen sein.

Thermoëlektrische Ströme. Ein elektrischer Strom entsteht, wenn man in einem aus zwei verschiedenen an einander gelötheten Metallen bestehenden Ringe den beiden Löthstellen eine verschiedene Temperatur gibt, indem man eine derselben erhitzt oder erkältet. SEEBECK, 1821 (*Pogg.* 6). Vergl. auch S. 674 und S. 675.

Die *thermoëlektromotorischen Kräfte* folgender *Metallcombinationen* sind zwischen 0° und 100° gegen Eisen-Neusilber = 1:

Eisen-Zinn	= 0·8999	Wismuth-Kupfer . .	= 3·421
Eisen-Blei	= 0·9936	Wismuth-Platin . .	= 2·720
Blei-Antimon . . .	= 4·403	Wismuth-Antimon . .	= 5·179
Blei-Zink	= 0·723	Zinn-Zink	= 0·398
Wismuth-Eisen . .	= 4·274	Zinn-Antimon	= 2·677.

Die durch Curven dargestellten Beobachtungsresultate über das Verhalten beim Schmelzen und Erstarren zeigen, daß die elektromotorischen Kräfte sich überall *stetig durch den Schmelzpunkt hindurch* ändern. Die Antimoncombinationen zeichnen sich durch starkes Ansteigen der elektromotorischen Kraft bei Temperatursteigerung aus. A. v. FITZGERALD-MINARELLI (*Wien. Akad. Ber.* [2. Abth.], 71, 694; *J. B.* 1875, 96).

Eine von F. KOHLRAUSCH (*Pogg.* 156, 601) vorgelegte Theorie der *Thermoëlektricität und der* PELTIER'schen *Wärmeentwicklung* geht von der Grundvorstellung aus, daß in jedem Leiter mit einem Wärmestrom ein elektrischer Strom und umgekehrt verbunden sei, mit der Maßgabe, daß die wärmebewegende Kraft des elektrischen Stromes Eins in irgend einem Körper proportional sei der elektromotorischen Kraft des Wärmestroms Eins in demselben Körper. Dieses Erklärungsprincip fügt sich leicht in das umfassendere System von Vorstellungen ein, welches W. WEBER (*Pogg.* 156, 1) über die Bewegung der Elektricität in Körpern von molekularer Constitution entwickelt hat.

Die *Wärmeentwicklung durch den galvanischen Strom an der Grenze heterogener Metalle* ist proportional der Stromstärke. Man kann dieselbe betrachten als eine Folge der (positiven oder negativen) Stauung der elektrischen Strömung an solchen Uebergangsstellen und der dadurch vermehrten (oder verminderten) Erwärmung des Leiters an den betreffenden Stellen. H. BUFF (*Pogg.* 155, 96; *J. B.* 1875, 96).

In einer Untersuchung über die *Elektricitätsentwicklung beim Lösen von Salzen* hatte A. WÜLLNER (*Pogg.* 1859, 106, 454; *J. B.* 1871, 123) folgende Resultate gefunden: 1) Beim Lösen von Salzen im Wasser treten in Folge des Lösungsprocesses elektrische Differenzen auf. 2) Die Richtung des elektrischen Stroms bei Lösung neutraler und basischer Salze zeigt, daß die dichtere Lösung positiv ist gegen das Lösungsmittel; bei sauren hingegen, daß im Allgemeinen die dichtere Lösung negativ ist gegen das Lösungsmittel. 3) Im Allgemeinen wächst die Stromstärke mit der größeren Löslichkeit der Salze. Bezüglich des zweiten Punktes sind von L. BLEEKRODE (*Pogg.* 1871, 142, 611; *J. B.* 1871, 124) Versuche mit einem Apparate angestellt worden, welcher den Gebrauch der von WÜLLNER zur Scheidung der Flüssigkeiten benutzten Membran vermeidet. Er fand, daß bei den neutralen, einfach gebildeten Salzen der Strom von der verdünnten zur concentrirten Lösung geht, bei den von Ihm untersuchten Doppelsalzen mit Cyankalium jedoch in umgekehrter Richtung.

Die *Elektricitätsentwicklungen*, welche man bei *Verbrennungsprocessen* und namentlich in der *Flamme* wahrgenommen hat, beruhen nach H. BUFF (*Ann. Pharm.* 80, 1; *J. B.* 1851, 27) auf thermoëlektrischen Erregungen und stehen mit dem chemischen Vorgange der Verbrennung in keiner unmittelbaren Beziehung. Die Ver-

brennungsproducte stehen keineswegs in einem elektrischen Gegensatz zum Brennstoffe und wenn sich von einem brennenden Körper mit den aufsteigenden Gasen zugleich positive Elektricität erhebt, so geschieht es doch nur in dem Maaße als Brennstoff und Luft noch außerhalb des Herdes der Verbrennung, oder vielmehr außerhalb der heißesten Berührungsstellen in irgend leitende Verbindung treten, also die Bedingungen zur Bildung einer thermoëlektrischen Kette erhalten können.

Bezüglich der *Elektricität der Flamme des* Bunsen'*schen Brenners* fand J. Trowbridge (*Sill. Am. J.* [3] 4, 4; *J. B.* 1872, 105): 1) daß die Bunsen'sche Flamme negativ ist, während auf dem Brenner selbst, wenn er ein guter Leiter ist, positive Elektricität sich ansammelt. Besteht derselbe aus einem Nichtleiter, so konnte auf ihm keine Ladung nachgewiesen werden. 2) Die den äußeren Flammenmantel umgebende Luft ist leicht mit positiver Elektricität geladen; das theilweise verbrannte Gas im inneren Kegel ist neutral. 3) Die Gegenwart von Flammen strebt die Natur der umgebenden atmosphärischen Elektricität zu ändern, indem sie die positive Spannung in eine schwach negative verwandelt.

Chemisch-elektrische Elemente. Durch Verbindung zweier verschiedener Metalle mit einer Flüssigkeit, von der sie chemisch verschieden stark angegriffen werden, erhält man ein *chemisch-elektrisches Element.* Es folgen hier die von Becquerel bestimmten Werthe der elektromotorischen Kräfte, welche zwischen den aufgeführten Metallen und *Schwefelsäure* thätig sind. Dafür ist für reines Zink willkürlich die Zahl 100 angenommen:

Kalium	173	Kobalt	44
Amalgamirtes Zink	103	Wismuth	37
Reines Zink	100	Antimon	35
Cadmium	79	Kupfer	35
Blei	66	Silber	32
Zinn	66	Quecksilber	31
Eisen	61	Gold	0.
Aluminium	51	Platin	0.
Nickel	45	Kohle	0.

Sind zwei Metalle verwendet, welche beide von der Säure angegriffen werden, so ist die elektromotorische Kraft die Differenz der bei beiden Metallen in der Tabelle eingetragenen Zahlen. So erhält man z. B. für die Combination von amalgamirtem Zink und Kupfer eine elektromotorische Kraft 103 — 35 = 68. (Nach G. Recknagel's *Compendium der Experimentalphysik* 1876, 412).

In folgender Tabelle sind die Versuchswerthe von Beetz über die *elektromotorische Kraft* E *verschiedener Elemente* zusammengestellt. (Nach G. Recknagel's *Compendium der Experimentalphysik* 1876, 464):

Zusammensetzung des Elements.		E.	Name des Elements.	
Zink in verd. Schwefelsäure	Kupfer in Kupfervitriol	1·00	Daniell	
„ „ „ „	Platin in Salzsäure	1·37		
„ „ „ „	„ „ Salpetersäure	1·71	Grove	
„ „ „ „	„ „ Bromkalium	1·39		
„ „ „ „	„ „ Chlorkalium	1·51		
„ „ „ „	„ „ Chlornatrium	1·50		
„ „ „ „	„ „ Bromnatrium	1·45		
„ „ „ „	„ „ Jodkalium	1·02		
„ „ „ „	„ „ verd. Schwefelsäure	1·54		
Zink in Zinkvitriol	„ „ „ „	1·47		
Kaliumamalgam in Kalilauge	fester Braunstein in übermangans. Kali	3·02		
Zink in Salmiaklösung	Kohle in pulveris. Braunstein	1·38	Leclanché	*Dingl. pol. J.* 186, 270 u. 188, 97; *J. B.* 1870, 151.

Das Bunsen'sche Element (Zink in Schwefelsäure ‖ Kohle in Salpetersäure) steht bezüglich seiner elektromotorischen Kraft nach Versuchen von H. Buff (*Ann. Pharm.* 1857, 101, 13) u. A. dem Grove'schen gleich.

Der Hauptübelstand bei allen *Kupferzinkelementen* ist, daß sich bei Herstellung der Schließung durch den chemischen Proceß auf der Kupferplatte nach und nach Wasserstoff abscheidet und dadurch eine der ursprünglichen entgegenwirkende elektromotorische Kraft der Polarisation (siehe S. 681) erzeugt wird, die sehr bald die Intensität der Ströme wesentlich vermindert. — In der Smee'schen (*Phil. Mag.* 1840, 16, 315) Säule wird eine Verstärkung der Wirkung erreicht, indem man das Kupfer mit Platten von platinirtem Platin oder billiger von platinirtem Silber vertauscht und mit Zink combinirt. Die Wirkung ist viel stärker und andauernder als bei blanken Platinplatten. Man kann das platinirte Silber durch platinirtes Eisen [Paterson (*Mech. Mag.* 33, 20)] ersetzen, welches man darstellt, indem man eine Eisenplatte in eine saure Lösung von Platin in Königswasser eintaucht. (Nach G. Wiedemann's *Lehre vom Galvanismus* 1861, 253 u. 254).

Passives Eisen. Wenn man einen Eisendraht eine Zeit lang als positive Elektrode in einem Wasserzersetzungsapparat anwendet, dabei jedoch die Vorsicht gebraucht, zuerst den als Kathode dienenden Draht in die angesäuerte Flüssigkeit zu tauchen, so ist seine Stellung in der Spannungsreihe der Metalle dauernd verändert [Schönbein (*Pogg.* 37)]. Gegen gewöhnliches Eisen zeigt sich dieses Eisen stark negativ elektrisch und ist auch gegen Kupfer elektronegativ. Dieses passive Eisen wird von Salpetersäure von ungefähr 1·3 spec. Gew. nicht aufgelöst und reducirt aus Kupfervitriollösungen kein Kupfer. Man kann das Eisen auch dadurch passiv machen, daß man es ein oder mehrere Male in ganz concentrirte Salpetersäure taucht [Herschel (*Pogg.* 32); Schönbein (*Pogg.* 37); schon 1790 von Keir beobachtet (*Phil. Trans. for* 1790; *Schw.* 1828, 53)], oder in Jodsäure, Bromsäure oder Chlorsäure [Beetz (*Pogg.* 67)], oder auch durch Glühen an der Luft [Schönbein (*Pogg.* 37); Beetz (*Pogg.* 62)]. Als Grund dieser eigenthümlichen Erscheinung, welche sich vorwiegend beim Eisen, in geringerem Grade auch bei Kobalt, Nickel, Wismuth, Zinn und Aluminium [Schönbein (*Pogg.* 43); siehe auch Wiedemann's *Galvanismus* 1861, S. 528 ff.] beobachten läßt, hat zuerst Faraday (*Phil. Mag.* 1837, 9 u. 10) eine dünne, oft für das Auge gar nicht merkbare Oxydschicht angesehen, welche sich beim Passivwerden unter den angegebenen, durchweg einer directen Oxydation günstigen Verhältnissen auf dem Eisen bildet; und Eisenoxyduloxyd löst sich ja in Salpetersäure nicht auf. Dieser Erklärung entsprechend kann man dem Eisen seinen passiven Zustand wieder nehmen durch Feilen oder Abreiben mit Sandpapier, oder wenn man es in Verhältnisse bringt, unter welchen die es bedeckende Oxydschicht reducirt wird, nämlich in einem Strome von Wasserstoff glüht, als negative Elektrode bei der Wasserzersetzung benutzt, oder zugleich mit einem positiven Draht in verdünnte Salpetersäure taucht und mit diesem berührt. Die ganze Erscheinung der Passivität des Eisens ist also eigentlich keine elektrische, sondern nur Folge einer Oberflächenänderung durch chemische Einflüsse, welche zugleich das elektrische Verhalten des Metalls modificirt. (Nach A. Wüllner's *Lehrb. der Experimentalphysik*, 2. Aufl. 1872, 4, 633 bis 636).

Der *Einfluß der Erwärmung auf die elektromotorische Kraft verschiedener Elemente* ist untersucht worden von A. Voller (*Pogg.* 149, 394; *J. B.* 1873, 122). Innerhalb 0° bis 100° bewirkt eine Temperaturerhöhung:

a. *Vermehrung* der elektromotorischen Kraft bei:

Zn in H^2SO^4	um etwa 0·05; unterhalb des Siedepunkts scheint ein Maximum vorhanden zu sein.
C in HNO^3	nicht sehr bedeutend.
Pt in HNO^3	mindestens gleich der der ersten Combination.
Cu in NaCl	bedeutend und continuirlich, bis 78° um 0·17 des Werthes bei 21°.

b. *Verminderung* der elektromotorischen Kraft bei:

Zn in $ZnSO^4$	continuirlich; bis 90° um etwa 0·08 ihres Anfangswerthes bei 28°.
Zn in NaCl	continuirlich; von ähnlicher Größe wie bei vorigem.
Cu in $CuSO^4$	sehr bedeutend; bis 91° um 0·43 des Anfangswerthes bei 22°.
Cu in $ZnSO^4$	sehr bedeutend; bis 80° um 0·33 des Werthes bei 25°.



Die elektromotorischen Kräfte der Säuren gegen die Metalle scheinen also mit der Temperatur zu wachsen, die der neutralen Salzlösungen gegen letztere (mit Ausnahme von Cu in NaCl) hingegen abzunehmen.

Setzt man an die Pole einer galvanischen Batterie, einer Combination mehrerer elektrisch-chemischer oder galvanischer Elemente (siehe auch S. 683), metallische Leiter an und vervollständigt den Stromkreis durch eine chemisch zusammengesetzte Flüssigkeit, welche im Stande ist, den Strom zu leiten, so wird diese Flüssigkeit zersetzt. Nach Faraday heißen die in die Flüssigkeit eintauchenden Enden der Zuleitung und der Ableitung des Stroms *Elektroden*, jenes Anode oder positive Elektrode, dieses Kathode oder negative Elektrode; die Zersetzung durch den Strom heißt *Elektrolyse*, die der Zersetzung ausgesetzte Substanz das Elektrolyt. Die Zersetzungsproducte nennt man *Jonen*, das an der Anode ausgeschiedene *Anion*, das andere *Kation*. Im Moment der Abscheidung ist das Anion elektronegativ, das Kation elektropositiv.

Entwickelt sich innerhalb des Stromkreises ein Gas, so beschlägt sich die betreffende Elektrode mit demselben und es tritt durch diese *Polarisation* (vergl. auch S. 680) eine elektromotorische Kraft auf, welche nach den Versuchen von Beetz (*Pogg.* 90) bei Platinelektroden der elektromotorischen Kraft des entsprechenden Gaselementes gleich ist. Für die Beurtheilung der Größe des Einflusses der Polarisation unter verschiedenen Umständen mag daher die nachfolgende Zusammenstellung der *elektromotorischen Kraft* E *von Gaselementen*, wobei wiederum diejenige des Daniell'schen (siehe S. 679) Elements als Einheit zu Grunde liegt, die erforderlichen Anhaltspunkte gewähren.

Negativer Pol.	Positiver Pol.	E.
Platin in Wasserstoff	Platin in Chlor	1·28
„ „ „	„ „ Brom	1·14
„ „ „	„ „ Sauerstoff	0·97
„ „ „	„ „ Jod	0·97
„ „ „	„ „ Stickoxydul	0·87
„ „ „	„ „ Cyangas	0·86
„ „ „	„ „ Kohlensäure	0·85
„ „ „	„ „ Stickoxyd	0·84
„ „ „	„ „ Luft	0·83
„ „ „	Reines Platin (in Flüssigkeit)	0·81
„ „ „	Platin in Schwefelkohlenstoff	0·78
„ „ „	„ „ Aethylen	0·75
„ „ „	„ „ Phosphordampf	0·65
„ „ „	„ „ Kohlenoxyd	0·53
„ „ „	Kupfer	0·16
„ „ „	Platin in Schwefelwasserstoff	0·12
„ „ „	„ „ Wasserstoff	0·00
Zink in Flüssigkeit	„ „ „	0·80

(Nach G. Recknagel's *Compendium der Experimentalphysik* 1876, 465).

Die *elektromotorische* Kraft sehr dünner *Gasschichten auf Metallplatten* ist untersucht worden von F. Kohlrausch (*Pogg.* 148, 143; *J. B.* 1873, 124). Wenn in den Leitungskreis sehr rasch regelmäßig alternirender Ströme ein Wasserzersetzungsapparat eingefügt wird, so bildet sich bei jedem einzelnen Strom auf den Elektrodenflächen eine Wasserstoff- bez. Sauerstoffschicht von außerordentlicher Dünnheit, die

beim nächsten umgekehrten Strom durch Wiederverbindung zu Wasser wieder verschwindet. Die Polarisation dieser sehr dünnen Schichten ist trotzdem bedeutend. Wenn auf der 9 mm Elektrodenfläche die Mengen von 0·0000000015 mg Wasserstoff und 0·000000012 mg Sauerstoff ausgeschieden sind, wird die Polarisation gleich der elektromotorischen Kraft eines DANIELL'schen Elementes. Die Gase in so dünnen Schichten müssen als Leiter angesehen und die elektromotorische Kraft zwischen Wasser und Platin als durch die dünne Schicht hindurch wirksam angenommen werden. In erster Annäherung ist dann die Polarisation proportional der Gasmenge.

Flüssigkeitsketten betreffende Untersuchungen hat J. W. MÜLLER (*Pogg.* **140**, 114, 380; *J. B.* 1870, 141) angestellt über die zwischen *Alkalien-Säuren* und den aus ihnen gebildeten *Salzlösungen* (vorzugsweise Na^2O u. SO^3) auftretenden *elektromotorischen Kräfte.* Dadurch, daß die Lösungen von Alkali, Säure und Salz nach Aequivalentverhältnissen genommen werden, so daß gleiche Volume der beiden ersteren sich gerade neutralisirten, war es möglich, folgende Resultate festzustellen: 1) Lösungen von Alkali und Säure nach Aequivalentverhältnissen und die von gleichen (sich gerade neutralisirenden) Volumen derselben gebildete Salzlösung zur Kette combinirt, geben *keinen* Strom, mag das Endgliederpaar die Salzlösung, die Säure oder das Kali sein. 2) Wenn man in einer solchen stromlosen Anordnung mit Salzlösung als Endgliederpaar die Concentration des Endgliederpaares verändert, so entsteht ein Strom. Dieser geht bei Verdünnung durch die Flüssigkeit zu Säure, bei Concentrationsverstärkung zum Alkali. Die Spannungen ändern sich innerhalb ziemlich weiter Grenzen proportional den Concentrationsänderungen. 3) Wird in dieselbe Anordnung dieselbe Salzlösung als Mittelglied eingeschaltet, so entsteht bei dessen Verdünnung ein Strom durch die Flüssigkeit zum Alkali, bei Concentration zur Säure. 4) Die Spannung zwischen Alkali und Salzlösung ist gleich der Spannung zwischen Salzlösung und Säure und der Einfluß der Concentrationsveränderung des Alkali auf die Spannung zwischen Alkali und Salz ist fast gleich dem Einfluß der Concentrationsveränderung der Säure auf die Spannung zwischen Salzlösung und Säure. — Es ergeben sich hieraus neue Beweismittel dafür, daß die Constituenten einer chemischen Verbindung mit ihren Eigenschaften in derselben stecken, und somit gewinnt die atomistische Theorie eine neue Stütze. Wenn nämlich in NaO,SO^3 die Constituenten NaO und SO^3 wirklich als solche existiren, so muß bei der Berührung von NaO mit der Salzlösung, da Natron mit sich selbst keine Spannung gibt, die auftretende Spannung herrühren von dem Contact zwischen der SO^3 des Salzes und dem freien Natron; in derselben Weise wird beim Contact der Salzlösung mit freier Säure die Spannungsdifferenz nur zwischen letzterer und dem Natron des Salzes bestehen, muß also dieselbe wie vorher sein. Das aber ist gerade das Hauptergebniß vorstehender empirisch abgeleiteter Sätze. Aber die Spannung der Constituenten unter einander ist bedeutend größer als diejenige des einen derselben gegen das Salz. Hieraus ergibt sich mit Anwendung obiger Sätze, daß zur Bildung der chemischen Verbindung NaO,SO^3 von den beiden Constituenten NaO und SO^3 sehr große Bruchtheile, und zwar von beiden *derselbe*, der im freien Zustande immanenten Molekularkräfte verbraucht werden, so daß also auch gleiche Bruchtheile für die elektrische Wirkung übrig bleiben. 4) Die Spannung zwischen einer Salzlösung und einem ihrer Constituenten wächst mit der Concentration jedes der beiden Spannungsstoffe und noch stärker mit der Concentration beider. 5) Wird in eine stromlose Anordnung mit Salzlösung als Endgliederpaar als Mittelglied das Salz desselben Alkali's mit einer andern Säure eingeschaltet, so entsteht ein Strom von Alkali zur Säure oder umgekehrt, je nachdem die Säure des eingeschalteten Salzes stärker oder schwächer als die des anderen Salzes ist.

Gesetze über die elektromotorische Kraft (nach G. RECKNAGEL'S *Experimentalphysik* 1876, 465). Aus den zahlreichen Versuchen, welche von verschiedenen Physikern über die elektromotorische Kraft angestellt worden sind, ergeben sich folgende allgemeine Sätze: 1) Die elektromotorische Kraft ist unabhängig von der Größe der Flächen, an denen sie wirkt, und von der Menge der Substanzen, zwischen denen sie thätig ist. 2) Sie ändert sich bei gleichbleibenden Metallen mit der Natur der Flüssigkeit, wird aber von dem Concentrationsgrade der Lösungen nur wenig beeinflußt. 3) Sie ändert sich bei gleichbleibender Flüssig-

keit mit der Natur der Metalle, und wächst bei Zink, Kalium, Natrium, wenn man die Metalle amalgamirt. Von der Menge des hierzu verwendeten Quecksilbers ist sie jedoch unabhängig. 4) Diaphragmen, welche von der Flüssigkeit nicht chemisch angegriffen werden, beeinflussen zwar den Leitungswiderstand, nicht aber die elektromotorische Kraft. 5) Das Gesetz, welches man schlechthin als das elektromotorische zu bezeichnen pflegt, kann allgemein dahin ausgesprochen werden, *daß sich alle elektromotorischen Kräfte eines Stromkreises algebraisch summiren.* (Nach Recknagel's *Compendium der Experimentalphysik* 1876, 465.)

Chemisches Maaß der Stromstärke. Der Ausgleich der entgegengesetzten Elektricitäten ist als ein Verschwinden von Energie aufzufassen (vergl. S. 673). Es muß daher die nach diesem Ausgleich zurückbleibende Arbeit — z. B. die Menge des zersetzten Wassers, welche sich vermittelst des *Voltameters* nach der Menge der angesammelten gasförmigen Zersetzungsproducte Wasserstoff und Sauerstoff bemessen läßt — der ausgeglichenen Elektricitätsmenge proportional sein. Dieser Schluß wäre völlig sicher, wenn die Elektrolyse die einzige Wirkung des Stromes wäre und nicht gleichzeitig noch andere Wirkungen wie die Erzeugung von Wärme stattfänden. Nach geeigneten Versuchen von Faraday darf man nun wirklich annehmen, daß die Menge des in der Zeiteinheit entwickelten Wasserstoffs ein Maaß ist für die Stromstärke, d. h. für die Menge der in dieser Zeit durch den Strom zum Ausgleich gekommenen Elektricität. (Nach G. Recknagel's *Compendium der Experimentalphysik* 1876, 428.)

Hat man mehrere (n) Elemente hinter einander zur Säule geordnet, so geht in jedem Elemente derselbe Process vor sich, und auf jedes in einem in den Stromkreis eingeschalteten Zersetzungsapparat zersetzte Aequivalent einer Verbindung werden in der Säule im Ganzen n Aequivalente Zink verbraucht. Es ist demnach die in der Säule *verbrauchte Zinkmenge* der Intensität des erzeugten Stromes und der Anzahl der hinter einander verbundenen Elemente direct proportional. (Wiedemann's *Galvanismus* 1861, 384).

Der *Einfluß der Oberflächenreinheit auf die Elektrolyse* ist untersucht worden von Th. Bloxam (*Chem. News* **24**, 123; *J. B.* 1871, 136). Es wurde die Zeit bestimmt, in welcher von einer und derselben Oberfläche bei verschiedenen Graden der Reinheit ein Cubikzoll Gas aus gesäuertem Wasser entwickelt wurde. Ein Platinstreif in Verbindung mit Zink bedurfte hierzu im neuen Zustand 22 Minuten, mit heißer Schwefelsäure gereinigt und abgespült 14 Minuten, einmal durch die Finger gezogen 28 Minuten, darauf wieder in einer Bunsen'schen Flamme geglüht 15 Minuten. Ein Kupferstreifen in derselben Verbindung bedurfte in Salpetersäure gereinigt 21 Minuten, durch die Finger gezogen $28^1/_2$ Minuten, durch Erhitzen an der Luft oxydirt 10 Minuten. Das Oxydiren wirkt wie es scheint mechanisch, wie das Platinisiren des Silbers. Dieses letztere lieferte den Cubikzoll Wasserstoff im neuen Zustand, wie durch Schwefelsäure gereinigt in $2^1/_4$ Minuten, durch die Finger gezogen in 3. Rauh gemachte Platinoberflächen lieferten ihr Quantum im Durchschnitt in $^2/_3$ der Zeit, welche glatte bedurften. — Ein Smee'sches Element gab im gewöhnlichen Zustand eine Galvanometerablenkung von 52°, nachdem die negative (platinirte Silber-) Platte gereinigt war, 57°, dieselbe durch die Finger verunreinigt 48°, nach Wegnahme des Platinüberzugs 50°. Die Reinigung war also gleichbedeutend mit einer Verminderung des inneren Widerstands. In einem Voltameter, das in 2 Minuten 1 Cubikzoll Knallgas lieferte, wurde nach Reinigung der Platinplatten in heißer Schwefelsäure dieselbe Menge in $1^1/_4$ Minuten erzeugt.

Elektrolytisches Gesetz.

Wenn ein elektrischer Strom bei seinem Durchgang durch verschiedene leitende Flüssigkeiten dieselben zersetzt, *so wird von demselben Strom in gleichen Zeiten stets eine gleiche Anzahl von Valenzen gelöst* [G. Salet, (*Laborat.* 1867, 248; *J. B.* 1867, 117)]. Bewerkstelligt man gleichzeitig und durch denselben Strom in geeigneten von A. W. Hofmann (*Deutsche Ges. Ber.* 1869, 244) angegebenen Apparaten die Elektrolyse der drei Verbindungen *Chlorwasserstoff*, *Wasser* und *Ammoniak*, so tritt in allen Apparaten dasselbe Volum Wasserstoff an dem negativen Pol auf, dabei im ersten Apparat ein gleiches Volum Chlor, in dem zweiten das halbe Volum Sauerstoff, in dem dritten ein Drittheil des Volums an Stickstoff. Die gleichzeitig durch den nämlichen Strom elektrolysirten Mengen stehen also in dem Verhältniß von HCl, $^1/_2H^2O$, $^1/_3NH^3$; es wird eine gleiche Anzahl von Valenzen gelöst. Aus *Kupferchlorid*, *Kupferchlorür*, *Eisenchlorid*, *Zinkchlorid*, *Antimonchlorür* werden durch den nämlichen Strom gleiche Chlormengen abgeschieden. Die Mengen der zersetzten Stoffe stehen also in dem Verhältniß $^1/_2CuCl^2$, $^1/_2Cu^2Cl^2$, $^1/_6Fe^2Cl^6$, $^1/_4SnCl^4$, $^1/_3SbCl^3$. Dabei scheidet sich aber bei der Elektrolyse des Kupferchlorids $Cu \begin{smallmatrix} - Cl \\ - Cl \end{smallmatrix}$ nur halb so viel metallisches Kupfer am negativen Pol aus, als bei der Elektrolyse des Kupferchlorürs $\begin{matrix} Cu - Cl \\ | \\ Cu - Cl \end{matrix}$, eben weil in beiden Fällen eine gleiche Anzahl von Valenzen gelöst wird zwischen Chlor und Kupfer, weil solche Mengen abgeschieden werden, welchen in den bestandenen Verbindungen gleiche Werthigkeit zukommt. In dieser Auffassung ist ja das eine Atom Kupfer (Cu =) des Chlorids äquivalent mit den beiden combinirten Atomen Kupfer $\left(\begin{matrix} Cu - \\ | \\ Cu - \end{matrix}\right)$ des Chlorürs.

Das ursprünglich von Faraday (*Experimental researches on electr. 7. ser.; Pogg.* 33) aufgestellte *elektrolytische Gesetz* besagte, daß beim Durchgang eines elektrischen Stroms durch eine Flüssigkeit unter Zersetzung der letzteren einander chemisch äquivalente Mengen an den beiden Elektroden ausgeschieden werden. Diese Fassung läßt sich immerhin noch als zutreffend betrachten, wenn man in vorheriger Weise eine den Grundsätzen der neueren Chemie entsprechende Auslegung gibt und unter äquivalenten Mengen nicht den sogenannten Aequivalentgewichten proportionale, sondern solche Mengen versteht, welchen in der bestandenen Verbindung gleiche Werthigkeit (Atomigkeit, Quantivalenz) zukommt (G. Salet, *Laborat.* 1867, 248; *J. B.* 1867, 117).

Elektrolyse chemischer Verbindungen.

Die Art der elektrolytischen Zersetzung erläutern folgende Versuche. Nach Bunge (*Deutsche Ges. Ber.* 1870, 295, 911) zerfallen die Salze der *Thiosäuren* in Metall und Disulfür: $2C^2H^3OSK = K^2 + (C^2H^3O)^2S^2$. Wie

die Thioëssigsäure das Disulfür des Acetyls lieferte, so gab die *Thiobenzoësäure* das Disulfür des Benzoyls. Ganz analog wurden die metallischen Derivate der *Mercaptane* durch den galvanischen Strom zersetzt. *Natrium-Phenylmercaptan* gab am — Pol Wasserstoff und Aetznatron und am + Pol das Disulfür des Phenyls. *Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium* KSH scheidet bei der Elektrolyse seiner wässrigen Lösungen am — Pol Wasserstoff, am + Pol Schwefelwasserstoff und Schwefel aus. Zunächst findet eine Zersetzung in Kalium und Disulfür des Wasserstoffs statt und letzteres spaltet sich in Gegenwart von Schwefelalkalien in Schwefel und Schwefelwasserstoff:

$$2KSH = K^2 + \underline{S^2H^2}$$
$$SH^2 + S.$$

Hiernach hielt es BUNGE für wahrscheinlich, daß auch das Aetznatron oder Aetzkali nach folgender Gleichung elektrolysirt wird:

$$2KOH = K^2 + \underline{O^2H^2}$$
$$OH^2 + O.$$

Die *Elektrolyse des reinen Wassers* faßt G. JANECZEK (*Deutsche Ges. Ber.* 1875, 1018) auf als einen Zerfall in H und OH. Das bei der Elektrolyse des Wassers beobachtete Wasserstoffsuperoxyd ist das primäre Product, freier Sauerstoff aus 2OH = H^2O + O das secundäre. Sehr leicht erklärt sich auf diese Weise die oft beobachtete Bildung von Metalloxyden am negativen Pol bei der Elektrolyse von verdünnten Metallsalzlösungen, wenn man eine gleichzeitige Zersetzung von Metallsalz einerseits und von Wasser andererseits annimmt. Wenn nun Wasser durch den Strom in H und OH zerlegt wird, so muß *geschmolzenes Aetzkali* in K und OH zerfallen, während die gewöhnliche Vorstellung, daß Wasser in H^2 und O gespalten wird, zu der Consequenz führt, daß KOH in K + H und andererseits O zerlegt wird. Betreffende Versuche ergaben am positiven Pol eine lebhafte Sauerstoffentwicklung, während am negativen Pol das Auftreten glänzend metallischen Kaliums wahrzunehmen war ohne Gasentwicklung. Bei längerer Fortsetzung des Versuchs in einem geschlossenen Apparat zum Auffangen der Gase treten allerdings Wasserstoff und Sauerstoff nebeneinander auf, während zugleich Wasserdampf sich in den Entwicklungsröhren verdichtet. Die Entstehung des letzteren erklärt sich nach der Gleichung 2OH = H^2O + O. Der Wasserstoff aber verdankt höchst wahrscheinlich einem secundären Process, der Einwirkung des Kaliums auf das geschmolzene Aetzkali, seine Entstehung. In der That dauert, auch wenn man den Strom unterbricht, aber zu erwärmen fortfährt, die Wasserstoffentwicklung noch lange fort und nach Beendigung derselben findet beim Einwerfen der geschmolzenen Masse in Wasser keine neue Wasserstoffentwicklung statt, ein Beweis, daß kein freies Kalium mehr zugegen ist. Läßt man dagegen die Schmelze gleich nach Unterbrechung des Stroms erkalten, so entwickelt sie mit Wasser noch reichliche Mengen von Wasserstoffgas. Die hier gegebene und zum Theil experimentell begründete Auslegung der *Elektrolyse des Wassers und Aetzkalis* liefert ein Argument mehr für den Ausdruck, den man im Sinne der heutigen Anschauungen dem *elektrolytischen Gesetz* (siehe S. 684) geben muß, nämlich daß der Strom bei seinem Durchgang durch verschiedene flüssige Verbindungen in gleichen Zeiten gleich viel Valenzen löst, also in allen die gleiche Arbeit leistet. Es ist daher auch denkbar, daß in einzelnen Fällen die Elektrolyse Aufschlüsse über

den Bau der Moleküle und die Valenz mancher Elemente liefern kann.

Hiermit steht auch die frühere Beobachtung von N. Bunge (*Deutsche Ges. Ber.* 1870, 297) in Einklang, daß unter geeigneten Versuchsumständen die Elektrolyse des *nitrophenolsauren Kalis* an der Anode Nitrophenol und Sauerstoff liefert und daß bei der Elektrolyse des *Alaunerde-Kali's* auf der Anode Wasserstoff, auf der Kathode Thonerde und Sauerstoff erhalten wurde.

Die Erscheinungen, welche bei der *Elektrolyse des Wassers durch oxydirbare Elektroden* auftreten, sind untersucht worden von J. H. Gladstone und A. Tribe (*Chem. Centr.* 1876, 545 aus *Chem. News* **33**, 218). Wenn man einen galvanischen Strom mittels Zink-, Blei-, Kupfer- oder Eisenelektroden durch destillirtes Wasser leitet, so bildet sich am positiven Pol das Hydrat des Metalls und sobald dieses theilweise in Lösung geht, schlägt sich das Metall am negativen Pol in Gestalt feiner Fäden nieder.

Die *Oxydirbarkeit der Metalle durch den elektrolytisch abgeschiedenen Sauerstoff* hat F. Wöhler (*Ann. Pharm.* **146**, 263, 375; *J. B.* 1868, 192) untersucht. Leitet man den von mehreren Bunsen'schen Elementen erzeugten Strom durch mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser, indem man als positiven Pol eine *Silber*platte anwendet, so überzieht sich diese mit einer schwarzen amorphen Kruste von Silbersuperoxyd, welche später eine schwache Sauerstoffentwicklung gibt, während sich gleichzeitig in der Flüssigkeit ein lösliches Silbersalz bildet. Ersetzt man die verdünnte Schwefelsäure durch eine Lösung von salpeters. Kali, so entsteht kein Superoxyd, sondern die ganze Flüssigkeit erfüllt sich mit hellbraunem Silberoxyd. In einer Lösung von zweifach chroms. Kali überzieht sich das Silber mit einem röthlichschwarzen krystallinischen Beschlag von chroms. Silberoxyd ohne Superoxyd in einer Lösung von Ferrocyankalium mit weißem amorphem Ferrocyansilber. Auf metallischem *Blei* bildet sich in angesäuertem Wasser unter gleichen Bedingungen sogleich braunes Superoxyd, auf *Thallium* schwarzes Trioxyd. *Palladium* läuft als positiver Pol in schwefelsäurehaltigem Wasser oder in einer Lösung von zweifach chroms. Kali bunt an und überzieht sich innerhalb einiger Stunden mit einer schwarzen Schichte, die das Oxyd PdO^2 zu sein scheint; gleichzeitig scheidet sich am negativen Pol wenig amorphes Palladium ab. *Osmium* bildet in der Form von undichtem Metall Osmiumsäure; am negativen Pol schlägt sich eine dünne Lage von Metall nieder. *Ruthenium* zeigt ein ähnliches Verhalten. Natürliches *Osmium-Iridium* liefert, wenn es unter Natronlauge durch einen Platindraht mit dem positiven Pol verbunden ist, in kurzer Zeit eine orangegelbe Lösung von osmiums. und ruthens. Natron, während sich der negative Pol durch reducirtes Metall schwärzt.

Genaue Aufschlüsse über die *Art der elektrolytischen Zersetzung* zusammengesetzterer Stoffe liefern die ausgedehnten Untersuchungen von Hittorf (*Pogg.* 89, 177; 98, 1; 103, 1; 106, 337 u. 513. 1853 bis 1859), bei denen die etwa durch Diffusion u. s. f. auftretenden Aenderungen der Zusammensetzung der Lösungen vermieden waren durch geeignete Apparate (siehe auch G. Wiedemann's *Lehre vom Galvanismus* 1874, 2. Aufl., 465). Daher gab die Untersuchung der getrennten Flüssigkeiten, welche nach der Elektrolyse die beiden Elektroden umgaben, zuverlässigere Ergebnisse. Zugleich wurde die Menge der während der Elektrolyse abgeschiedenen Stoffe mit der in gleicher Zeit in einem Silbervoltameter niedergeschlagenen Silbermenge verglichen. Somit darf in der nachfolgenden Beschreibung des elektrolytischen Verhaltens der einzelnen chemischen Verbindungen den Angaben von Hittorf das größere Gewicht beigemessen werden. Letztere sind entnommen aus der von G. Wiedemann (*die Lehre vom Galvanismus* 1874, 2. Aufl. I.) gegebenen Darlegung des betreffenden Versuchsmaterials. — Bei den elektrolytischen Versuchen der übrigen bei den untersuchten Verbindungen genannten Forscher waren die an den Elektroden befindlichen Flüssigkeiten meist nicht so von einander geschieden, daß sie sich nicht durch Endosmose mischen konnten.

*Chlor*wasser wird leicht von dem elektrischen Strom durchdrungen und gibt Chlorwasserstoff mit Wasserstoff und ein wenig Chlorsäure mit dem Sauerstoff. De La Rive.

Brom, welches nach Balard die Elektricität nicht leitet, erleichtert jedoch die Elektrolyse des Wassers, indem sich gleichzeitig Bromwasserstoff mit dem Wasserstoff entwickelt. De La Rive.

Fügt man zu Stärkemehllösung, welche durch *Jod* gebläut ist, etwas *Brom*, so entsteht ein gelbliches Gemisch; dieses färbt sich im elektrischen Strom am —Pol blau, am +Pol orange. Also wird Jod an den —Pol geführt, Brom an den +Pol. De La Rive (*Ann. chim. phys.* 35, 164; *Pogg.* 10, 311).

Bezüglich des *Verhaltens der Amalgame und Legirungen gegen den galvanischen Strom* hatte Gérardin (*Compt. rend.* 53, 727; *J. B.* 1861, 51) behauptet, daß alle Legirungen durch Einwirkung des elektrischen Stroms ihre Gleichförmigkeit verlieren, daß z. B. geschmolzenes Schnellloth durch Elektrolyse am +Pol spröder, am —Pol geschmeidiger werde und daß das in kleinerer Menge in einer Legirung enthaltene Metall stets nach dem negativen Pol gehe, welches auch seine Stellung in der elektrochemischen Reihe sei. In Widerspruch mit diesen Resultaten stehen neuerliche Beobachtungen von E. Obach (*Pogg.* Ergänzungsbd. 7, 280, 300; *J. B.* 1875, 97). Sie beziehen sich auf Natriumamalgam, die Legirung von 4 Gew.-Thl. Kalium mit 2·5 Natrium und die Zinnbleilegirungen SnPb und Sn^3Pb und berechtigen zur Aufstellung folgender Sätze: 1) Der galvanische Strom bringt weder in den Amalgamen, noch in den geschmolzenen Legirungen eine elektrolytische Trennung der Bestandtheile hervor; 2) Natriumamalgam zersetzt, nachdem es vom Strom durchflossen war, an beiden Polen Wasser, wie zuvor; 3) der Strom ändert weder die Härte und Hämmerbarkeit der Zinnbleilegirungen noch den flüssigen Zustand der Kaliumnatriumlegirung. Er bringt in der chemischen Zusammensetzung der Legirung in der Nähe der Elektroden keine die Versuchs- und Analysenfehler überschreitenden Aenderungen hervor. — Die von L. Moser (Dove's *Repert.* 2, 17) 1838 entdeckten, *bei der Amalgamation der Metalle auftretenden Ströme* sind lediglich Thermoströme, herrührend von der Lösung und chemischen Verbindung des Metalls mit dem Quecksilber.

Die wässrigen Lösungen der Wasserstoffsäuren und ihrer Salze unterliegen sehr leicht der Elektrolyse. — Die *wässrigen Wasserstoffsäuren* liefern am —Pol den Wasserstoff, am +Pol das Säureradikal, welches sich dann häufig mit der metallischen Elektrode vereinigt, dagegen bei Anwendung von Graphit als Anode für sich frei wird.

Wässrige *Chlorwasserstoff*säure läßt nur bei großer Verdünnung Sauerstoff mit dem Chlor am positiven Pol erscheinen, an dem sich dann auch Ueberchlorsäure bildet. Riche. — Concentrirtere Lösungen geben zwischen Platinelektroden 1 Aeq. Wasserstoff an der negativen Elektrode und 1 Aeq. Chlor an der positiven, nachdem sich die Lösung mit den in ihr auflösbaren Mengen Gas gesättigt hat.

Wässrige Bromwasserstoffsäure zerfällt in Wasserstoffgas am —Pol und sich auflösendes Brom am +Pol.

Wässrige *Jodwasserstoff*säure gibt bei der Elektrolyse Jod, welches je nach der Concentration der Lösung rein oder mehr oder weniger mit Sauerstoff gemischt ist. Faraday; Riche. — Am —Pol entsteht bei conc. wie bei verd. Säure die gleiche Menge Wasserstoffgas wie im eingeschalteten Voltameter. Faraday. — Man erhält um so mehr Sauerstoffgas, je verdünnter die Säure und je stärker der Strom ist.

Wässrige Cyanwasserstoffsäure gibt besonders nach Zusatz von Schwefelsäure die normale Menge Wasserstoff am negativen Pol, während das Cyan sich in der Flüssigkeit am positiven Pol löst. Gay-Lussac.

Wässrige Schwefelcyanwasserstoffsäure verhält sich der Blausäure analog; ebenso *Ferrocyanwasserstoffsäure*. Faraday. — Die *Schwefelcyanwasserstoffsäure* sammelt sich unzersetzt am +Pol. Porret.

Kochsalzlösung gibt Chlor am +Pol, Wasserstoffgas und Natron am —Pol; besteht dieser aus Quecksilber, so erhält man Natriumamalgam. Higgins und Draper (*N. Ed. Phil. J.* 14, 314).

Geschmolzenes Chlorlithium liefert bei der Elektrolyse Lithium. Matthiessen und Bunsen (*Ann. Pharm.* 94, 107; *J. B.* 1855, 324).

Der Salmiak, das *Chlorammonium* NH^4Cl wird durch die Elektrolyse in Chlor Cl und Ammonium NH^4 zerlegt. Das am negativen Pol auftretende Ammonium zerfällt sogleich in Wasserstoff, welcher entweicht, und in NH^3. Besteht aber der negative Pol aus Quecksilber, so bildet sich das leicht zersetzbare Quecksilberamalgam. Das am positiven Pole nascirende Chlor zersetzt aber das Chlorammonium der Lösung unter Bildung von Chlorstickstoff und Salzsäure, besonders in concentrirterer und in erwärmter Lösung.

Setzt man eine aus *Salmiak* geformte befeuchtete Schale auf ein mit dem +Pol der Säule verbundenes Platinblech und füllt sie mit Quecksilber, in welches der Platindraht des —Pols taucht, so entwickelt sich Chlor an der positiven Platinplatte und das Quecksilber am —Pol schwillt zu Ammonium-Amalgam vom 5-fachen Volum an, dessen Vegetationen sich in den Salmiak hineinfressen. Beim Oeffnen der Kette fällt das Amalgam sogleich zu laufendem Quecksilber zusammen. H. Davy (*Gilb.* 33, 247). — Eine mit Quecksilber gefüllte befeuchtete Schale von *kohlens. Ammoniak* liefert ebenfalls *Ammoniumamalgam*. Seebeck (*N. Gehl.* 5, 482); H. Davy (*Gilb.* 33, 249).

Geschmolzenes Chlorbaryum liefert bei der Elektrolyse pulverförmiges Baryum. Matthiessen (*Chem. Soc. Qu. J.* 8, 294; *J. B.* 1855, 323). — Eine mit dem —Pol einer schwachen Batterie verbundene Quecksilberkugel in *wässrigem Chlorbaryum* bildet feste Vegetationen von Baryumamalgam. Herschel.

Geschmolzenes Chlorstrontium liefert bei der Elektrolyse Strontium. Matthiessen (*Ann. Pharm.* 93, 277; *J. B.* 1855, 320; *Chem. Soc. Qu. J.* 8, 107; *J. B.* 1855, 323).

Geschmolzenes Chlorcalcium liefert bei der Elektrolyse Calcium. Matthiessen (*Ann. Pharm.* 93, 277; *J. B.* 1855, 320). — In *wässrigem Chlorcalcium* gibt blos der negative Eisendraht Gas und überzieht sich erst mit einer weißen Rinde, dann auch mit Nadeln von Kalkhydrat, wodurch die Entwicklung des Gases erst vermindert, dann aufgehoben wird. Der +Draht löst sich als Chloreisen auf, aus welchem sich in Berührung mit der kalkhaltigen Flüssigkeit Eisenoxydul niederschlägt. Hisinger und Berzelius.

Geschmolzenes Chlormagnesium liefert bei der Elektrolyse Magnesium. Bunsen (*Ann. Pharm.* 82, 137; *Pogg.* 92, 648; *J. B.* 1852, 362).

Geschmolzenes Aluminiumchlorid liefert bei der Elektrolyse Aluminium. Bunsen; H. Buff (*Ann. Pharm.* 110, 257; *J. B.* 1859, 36).

Geschmolzenes Chlorsilber zerfällt in Silber und Chlor; bestehen die Elektroden aus Silber, so nimmt die Anode um eben so viel ab als die Kathode zunimmt und es entwickelt sich kein Chlor. Faraday. — Dasselbe liefert 35·5 Gew.-Thl. Chlor an der positiven Elektrode gegen 108 Gew.-Thl. Silber an der negativen. Hittorf.

Eine sehr concentrirte und möglichst neutrale *Silberlösung* gibt unter Anwendung eines sehr schwachen elektrischen Stroms und eines Silberstreifens als positiver Elektrode *cohärentes* Silber. Becquerel und E. Becquerel (*Compt. rend.* 55, 18; *J. B.* 1862, 35).

Eine wässrige *Lösung von Chlorzink* gibt bei der Zersetzung zwischen Platinelektroden an der positiven Chlor ab, von dem ein kleiner Theil sich mit dem Platin zu Chlorplatin verbindet, während an der negativen Elektrode metallisches Zink erscheint.

Geschmolzenes Einfach-Chlorquecksilber leitet und scheint zersetzt zu werden, doch sind störende Umstände vorhanden. Faraday. —

Eine heiß concentrirte wässrige oder alkoholische *Lösung von Quecksilberchlorid* wird in Quecksilber und Chlor zersetzt. H. Buff (*Ann. Pharm.* 110, 257; *J. B.* 1859, 36).

Geschmolzenes Kupferchlorür gibt in einem U-Rohr elektrolysirt 2 Aeq. Kupfer und 1 Aeq. Chlor, während der nämliche Strom aus schwefels. Kupferoxyd nur 1 Aeq. Kupfer ausscheidet. H. Buff (*Ann. Pharm.* 110, 267; *J. B.* 1859, 36). — Eine *Lösung von Kupferchlorür* in Salzsäure scheidet 2 Aeq. Kupfer ab auf 1 Aeq. Wasser, welches in einem in den Stromkreis eingeschalteten Voltameter zersetzt wird. E. Becquerel (*Ann. chim. phys.* 1844, [3] 11).

Chlorkupfer gibt in conc. Lösung bei schwachem elektrischem Strom am —Pol bloß Metall, kein Wasserstoffgas; dieses tritt aber bei verd. Lösung und starkem Strome auf. Matteucci.

Wenn in eine *Kupferchloridlösung* Platten von Kupfer und Platin getaucht und metallisch verbunden werden, so wird auf der Platinplatte Kupferchlorür abgelagert und ein galvanischer Strom geht durch die Flüssigkeit von der Platte höherer Spannung zu der niedrigerer Spannung. Schwache äußere Ströme rufen zwischen Platinelektroden eine ähnliche Elektrolyse von $CuCl^2$ in CuCl und Cl hervor. Combinationen von Zink oder Magnesium mit Platin zersetzen das Kupferchlorid noch energischer, mit Ausscheidung von etwas metallischem Kupfer neben dem Chlorür auf der negativen Platte. Analog verhielten sich Quecksilber mit Gold gegen Quecksilberchlorid, wobei Quecksilberchlorür an der Goldplatte niedergeschlagen wurde.

Gladstone und A. Tribe (*Rep. Br. Assoc.* 1874, *Not. and Abstr.* 58; *J. B.* 1874, 130).

Geschmolzenes Einfach-Chlorzinn zerfällt in Zinn und in Doppelt-Chlorzinn, welches in Dämpfen entweicht. Faraday.

Zinnchlorid ist im wasserfreien Zustande ein Nichtleiter der Elektricität. H. Buff (*Ann. Pharm.* 110, 257; *J. B.* 1859, 36). — Eine *Lösung von Zinnchlorid* in Wasser liefert 1 Aeq. Chlor an der positiven Elektrode auf 1 Aeq. Wasser, welches in einem in den Stromkreis eingeschalteten Voltameter zersetzt wurde. E. Becquerel (*Ann. chim. phys.* 1844, [3] 11, 173).

Gelöstes Zinnchlorid $SnCl^4$ ist nach Hittorf als eine Lösung von Zinnsäure in Chlorwasserstoffsäure anzusehen. Es bleibt dann den Beobachtungen entsprechend die an der negativen Elektrode vorhandene Menge Zinnsäure mit Einschluß des als solche berechneten reducirten Zinns unverändert. Dagegen wird zur positiven Elektrode dieselbe Menge Chlor transportirt wie bei der Analyse von Chlorwasserstoffsäure. Die Abscheidung von $^1/_4$ Atomgewicht Zinn an der negativen Elektrode geschieht also secundär in Folge der Reduction von $^1/_4$ Mol. SnO^2 durch das aus der Chlorwasserstoffsäure entwickelte 1 Atom Wasserstoff. Hittorf.

Aus *wässrigem Einfach-Chloreisen* setzt sich am —Pol schwarzes magnetisches Eisen ab. H. Davy (nach Becquerel in kleinen Körnern).

Gelöstes schwefels. Eisenoxydul zerfällt in Eisen und (SO^3 + O). Das Eisen scheidet sich theils metallisch aus, theils oxydirt es sich durch den Sauerstoff des Lösungswassers zu Eisenoxydul, während eine äquivalente Menge Wasserstoff entweicht. Hittorf (*Pogg.* 1853, 89, 209).

Gelöstes Eisenchlorid Fe^2Cl^6 zerfällt durch die Elektrolyse in Fe^2 und Cl^6, gleichzeitig werden im Voltameter 6 Mol. $AgNO^5$ zersetzt. Die secundären Processe sind dieselben wie bei der Elektrolyse des Oxydulsalzes; außerdem wird durch das metallische Eisen ein Theil des Eisenchlorids zu Eisenchlorür reducirt. Hittorf. — In verdünnten Lösungen erscheint gar kein Eisen, sondern dasselbe zersetzt das Wasser, so daß die Menge des entwickelten Wasserstoffs nach Buff (*Ann. Pharm.* 1855, 94, 22) genau der im Voltameter abgeschiedenen Silbermenge äquivalent ist. Es fällt dann Eisenoxydhydrat nieder, indem das Eisen hauptsächlich chemisch zersetzend auf das Wasser der Lösung einwirkt; in concentrirten Lösungen bildet sich Eisenchlorür. Bei sehr dichten Strömen, z. B. bei Anwendung eines Platindrahtes als negative Elektrode, scheiden sich indessen fast genau $^1/_3$ Atomgewichte Eisen an derselben ab, während an der positiven Elektrode 1 Atom Chlor erscheint, und je nach dem Grade der Verdünnung durch Einwirkung desselben auf das Wasser auch Sauerstoff.

Eine *chromchloridhaltige Lösung von Chromchlorür* scheidet bei Strömen von geringer Dichtigkeit an der negativen Elektrode Wasserstoff, bei stärkeren Chromoxyd, Chromoxydul und endlich bei noch stärkeren metallisches Chrom in spröden, mehr als 50 qmm großen, an der Seite des Platinblechs blanken Blättchen ab. Bunsen (*Pogg.* 91, 619; *J. B.* 1854, 319).

Manganchlorürlösung liefert bei starker Stromdichtigkeit spröde Metallbleche, welche mehr als 100 qmm groß und auf der Seite der Platinelektrode metallglänzend sind. Bunsen (*Pogg.* 91, 619; *J. B.* 1854, 320).

Aus ammoniakalischer oder alkalischer *Lösung von Chlorkobalt* erhält man durch schwache Ströme weißglänzendes metallisches Kobalt. Man muß hierbei durch Zusatz von Ammoniak oder Anwendung einer positiven Elektrode von Kobalt die Lösung neutral erhalten.

Ebenso erhält man aus *ammoniakalischer Nickellösung* Nickelmetall von glänzend weißgrauer, sehr schwach in's Gelbliche spielender Farbe. Becquerel und E. Becquerel (*Compt. rend.* 55, 18; *J. B.* 1862, 34).

Geschmolzenes Chlorblei liefert an der Kathode Blei, an der Anode Chlor; besteht diese aus Graphit, so wird das Chlor frei, besteht sie aus Platin, so vereinigt es sich zum Theil mit dem Platin und das Chlorplatin mischt sich dem Chlorblei bei. Faraday. — Dasselbe liefert 35·5 Gew.-Thl. Chlor an der positiven Elektrode gegen 103·5 Gew.-Thl. Blei an der negativen. Hittorf.

Geschmolzenes Dreifach-Chlorantimon leitet schlecht und wird nur wenig zersetzt, vielleicht bloß wegen Gegenwart von etwas Wasser. Faraday. — Bei der Elektrolyse einer *Lösung von Antimonchlorid* treten wesentlich secundäre Erschei-

nungen auf. Ist der +Pol ein Antimonstab, der —Pol ein Kupferstab, so bildet sich auf letzterem bei geringer Stromdichte ein dicker dunkelglänzender Metallüberzug, welcher geschlagen, geritzt oder schwach erwärmt unter bedeutender Erhitzung zerfällt. *Lösungen* von *Brom-* und von *Jodantimon* geben gleichfalls explosive Absätze. Gore (*Phil. Mag.* 1855, [4] 9, 73; 1858, [4] 16, 441; 1863 [4] 25, 479; *J. B.* 1855, 382; 1858, 177; 1862, 162; 1863, 232). — Aus *Lösungen von Brechweinstein* oder *Schwefelantimon-Schwefelnatrium* erhält man die explosive Modification nicht. Böttger (*Pogg.* 1858, 104, 292).

Eine *Lösung* von *Antimonhyperchlorid* in Weinsäure lieferte an die positive Elektrode 1 Aeq. Chlor auf 1 Aeq. Wasser, welches in einem in den Stromkreis eingeschalteten Voltameter zersetzt wurde. E. Becquerel (*Ann. chim. phys.* 1844, [3] 11, 173).

Chlorgold gibt in conc. Lösung bei schwachem elektr. Strom am —Pol bloß Metall, kein Wasserstoffgas; dieses tritt aber bei verd. Lösung und starkem Strome auf. Matteucci. — Eine möglichst neutrale concentrirte *Goldchloridlösung* gibt unter Anwendung eines sehr schwachen elektrischen Stroms und eines Goldstreifens als positiver Elektrode cohärentes Gold. Becquerel und E. Becquerel (*Compt. rend.* 55, 18; *J. B.* 1862, 35).

Geschmolzenes Jodkalium zerfällt in Jod an der Anode und in Kalium an der Kathode. — Wässriges Jodkalium gibt an ersterer Jod, an letzterer Kali und Wasserstoffgas, insofern das hier ausgeschiedene Kalium das Wasser zersetzt. Faraday.

Geschmolzenes Jodblei zerfällt in Jod an der Anode und in Blei an der Kathode. Faraday. — Dasselbe liefert 127 Gew.-Thl. Jod an der positiven Elektrode gegen 103·5 Gew.-Thl. Blei an der negativen. Hittorf.

Wässrige Fluormetalle werden unter Ausscheidung des Fluors an der Anode zersetzt. Faraday. — Tauchen die Elektroden in 2 Becher aus *Flußspath*, die mit Wasser gefüllt und durch einen Amianthdocht verbunden sind, so erhält man nach 2 Tagen in dem negativen Becher Kalkwasser, im positiven Flußsäure. H. Davy.

Geschmolzenes Cyankalium liefert Kalium. Linnemann (*J. pr. Chem.* 73, 415; *J. B.* 1858, 116). — *Wässriges Cyankalium* gibt an der Kathode Wasserstoffgas und Kali; an der Anode entwickelt sich kein Sauerstoffgas, sondern die Flüssigkeit bräunt sich. Auch *geschmolzenes Cyankalium* wird zersetzt. — Aehnlich verhalten sich *gelöste Schwefelcyanmetalle* und *Cyaneisenmetalle*. Faraday.

Gelöstes Cyansilberkalium gab an der negativen Elektrode 1 Aeq. ausgefälltes Silber. Im Vergleich zu der dem Kalium im unveränderten Salz entsprechenden Silbermenge betrug das in der Lösung am —Pol bestimmte Silber mit dem an demselben ausgefällten zusammen 1 Aeq. zu wenig, welches mithin zur positiven Elektrode übergetreten ist. Das Silber an der negativen Elektrode ist somit secundär durch das daselbst abgeschiedene Kalium ausgefällt und die elektrolytischen Bestandtheile des Salzes sind K + (AgCy + Cy). Hittorf.

Eine concentrirte *Lösung von Jodcadmium-Jodkalium* elektrolytisch = K^2 + (CdJ^2 + J^2). In verdünnten Lösungen wird fast nur Jodkalium zersetzt und der Cadmiumgehalt an der positiven Elektrode bleibt fast ungeändert. Hittorf.

Gelöstes Schwefelcyankalium gibt an der positiven Elektrode gelbes Sulfocyan. Daniell und Miller (*Phil. Trans.* 1844, 1, 1; *Pogg.* 64, 18).

Gelöstes Kaliumeisencyanür gibt an der negativen Elektrode Kali und Wasserstoff, an der positiven durch Abscheidung von Ferrocyan Subsesquiferrocyanid. Kann daselbst nach längerer Dauer des Versuchs das Kaliumeisencyanür kein Ferrocyan mehr aufnehmen, so zersetzt letzteres das Wasser und unter Entweichen von Sauerstoff bildet sich Ferrocyanwasserstoffsäure, welche auch ein wenig Berlinerblau liefert. Nun bildet auch der Sauerstoff aus dem gelben Salz Kaliumeisencyanid.

Gelöstes Kaliumeisencyanid gibt an der negativen Elektrode gelbes Salz, an der positiven Sauerstoff und Säure. Daniell und Miller (*Phil. Trans.* 1844, 1, 1; *Pogg.* 64, 18). — Gelöstes *Kaliumeisencyanür* hat nach Hittorf die elektrolytischen Bestandtheile $K^2 + \left(\frac{FeCy^2}{2} + Cy^2\right)$.

Gelöstes *Natriumplatinchlorid* elektrolytisch = Na^2 + ($PtCl^4$ + Cl^2).
„ *Kaliumgoldchlorid* „ = K^2 + (Au^4Cl^6 + Cl^2).
Hittorf.

Geschmolzenes Kieselfluorkalium liefert bei der Elektrolyse amorphes Silicium. Ullik (*Wien. Akad. Ber.*, 2. Abth., 52, 115; *J. B.* 1865, 186).

Schwach angefeuchtetes *Kalihydrat* liefert im Strom einer stärkeren Batterie an der Anode Sauerstoffgas, an der Kathode Wasserstoffgas und Kalium, welches sich in Kügelchen an den Platindraht hängt und dann verbrennt. — *Natronhydrat* verhält sich ebenso. H. Davy.

Bezüglich der näheren Auffassung des Vorgangs siehe S. 685.

Angefeuchtetes *Baryt-*, *Strontian-*, *Kalk-* oder *Bittererdehydrat* läßt sich durch eine starke Batterie nicht zersetzen, [Davy; Gay-Lussac und Thénard; Jacquin; das Gegentheil hat Trommsdorff (*Gilb.* 30, 330) behauptet], außer wenn die Affinität des Quecksilbers zu dem Metall dieser Basen mitwirkt. Formt man daher aus den angefeuchteten Hydraten eine Schale, welche auf einer Platinplatte ruht, die als Anode dient, und füllt die Schale mit Quecksilber, in welches der Platindraht des negativen Pols taucht, so erhält man Baryum-, Strontium-, Calcium- oder Magnesiumamalgam. H. Davy.

Concentrirtes *wässriges Ammoniak* leitet so schlecht wie reines Wasser. Durch Zusatz von wenig schwefels. Ammoniak wird es leichter zersetzbar. Hierbei liefert es an der Kathode eben so viel Wasserstoffgas wie sich im Voltameter entwickelt und an der Anode gegen 1/3 dieses Volums an Stickgas, häufig mit kleinen veränderlichen Mengen von Sauerstoffgas gemengt. Faraday. — Bei Anwendung von Goldelektroden löst sich der +Draht auf und bedeckt sich mit bernsteinfarbigem Knallgold, während sich am —Draht Gold absetzt. — Concentrirtes wässriges Ammoniak gibt mit Eisenelektroden Wasserstoffgas am —Pol und reines Stickgas am +Pol; die Anode fängt erst am dritten Tag an, sich mit etwas Oxyd zu bedecken. Ist das Ammoniak mit der 3-fachen Wassermenge gemischt, so entwickelt sich Wasserstoffgas und Sauerstoffgas, jedoch letzteres in kleinerer Menge, weil der Eisendraht zerfressen wird. Hisinger und Berzelius.

Befindet sich *wässriges Ammoniak* in einer Röhre über Quecksilber, welches durch einen Platindraht mit dem —Pol verbunden ist, während der Platindraht des +Pols in das Ammoniak taucht, so entwickelt sich am +Draht Sauerstoffgas, während das Quecksilber, an welchem sich erst später etwas Gas entwickelt, zu dicklichem, in Vegetationen auswachsendem Ammoniumamalgam von 6-fach größerem Volum anschwillt, welches, sobald es den +Draht berührt, unter Zischen zersetzt wird und zusammensinkt, dann wieder wächst, bis es den +Draht wieder berührt, dann wieder zerstört wird u. s. f. Auch Oeffnen der Kette zerstört das Amalgam unter heftiger Wasserstoffgasentwicklung. Berzelius und Pontin (*Gilb.* 36, 260).

Eine ammoniakalische *Lösung von Kupferoxyd* lieferte an die negative Elektrode 1 Aeq. Kupfer und eine ammoniakalische *Lösung von Kupferoxydul* 2 Aeq. Kupfer auf 1 Aeq. Wasser, welches in einem in den Stromkreis eingeschalteten Voltameter zersetzt wurde. E. Becquerel (*Ann. chim. phys.* 1844 [3] 11, 177).

Zinkoxyd wurde von 370 Bunsen'schen Elementen energisch zersetzt unter Entflammung des reducirten Zinks; die Zerlegung ging auch bei 60 Elementen vor sich, aber bei 20 Elementen war die Wirkung ziemlich schwach. Lapschin und Tichanowitsch (*Petersb. Akad. Bull.* 4, 81; *J. B.* 1861, 51).

Geschmolzenes *Bleioxyd* zerfällt in Blei an der Kathode und in Sauerstoff an der Anode. Faraday. — Dasselbe liefert 8 Gew.-Thl. Sauerstoff an der positiven Kathode gegen 103·5 Gew.-Thl. Blei an der negativen. Hittorf.

Geschmolzenes Wismuthoxyd gibt bei Anwendung von Kupferpolen Sauerstoff an der Anode, metallischen Wismuthüberzug an der Kathode. Bei Anwendung von Platinelektroden schmilzt das an der Kathode gebildete Wismuthplatin ab. P. Burckhard (*Jenaer Zeitschr.* 5, 393; *J. B.* 1870, 157).

Geschmolzenes Antimonoxyd zersetzt sich anfangs sehr leicht unter Abscheidung von Antimon an der Kathode; aber der an der Anode abgeschiedene Sauerstoff verwandelt das dort befindliche Antimonoxyd in unschmelzbare Antimonsäure, welche durch isolirende Einhüllung der Anode den Strom allmählich aufhebt. Faraday. — Auf ganz *trockenes Antimonoxyd* wirkten 300 Bunsen'sche Elemente nicht ein. Lapschin und Tichanowitsch (*Petersb. Akad. Bull.* 4, 81; *J. B.* 1861, 51).

Auf *Antimonoxychlorid* übten 300 Bunsen'sche Elemente keine Wirkung aus. Lapschin und Tichanowitsch (*Petersb. Akad. Bull.* 4, 81; *J. B.* 1861, 51).

Phosphorsuperchlorid und *Phosphoroxychlorid* leiten selbst bis zum Sieden erhitzt den elektrischen Strom nicht. H. Buff (*Ann. Pharm.* 110, 257; *J. B.* 1859, 35).

Gelöstes Uranoxychlorid zerfällt nach Hittorf durch die Elektrolyse in $Cl^2 + (U^2O^2)$.

Geschmolzene Schwefelleber gibt an der Kathode Kalium. — Die *gelbe Schwefelkaliumlösung*, durch Zusammenschmelzen von Kalihydrat mit gleich viel Schwefel und Lösen in Wasser erhalten, gibt an der Anode etwas Schwefel, an der Kathode etwas Wasserstoffgas. Faraday. — Leitet man den elektrischen Strom durch eine concentrirte Lösung von *Fünffach-Schwefelnatrium*, welche in einer Schenkelröhre enthalten und in dem einen Schenkel mit ausgekochtem Wasser überschichtet ist, mittelst Elektroden von Platin in der Weise, daß die negative Elektrode unmittelbar in die Lösung selbst, die positive aber in das überschichtende Wasser taucht, so zeigt sich im Anfang am negativen Pol weder eine Veränderung noch eine Gasentwickelung, später entfärbt sich die Flüssigkeit und zuletzt tritt Wasserstoff am Platindraht auf; am positiven Pol wird anfänglich Sauerstoff entwickelt und gleichzeitig an der Grenze von Wasser und Schwefelnatriumlösung Schwefel abgeschieden; später findet diese Abscheidung von Schwefel auch an der Elektrode selbst statt und ist von Schwefelwasserstoffentwickelung begleitet. Setzt man dem Wasser, in welches der positive Pol eintaucht, etwas Aetznatron zu, so scheidet sich an der Grenze der Schwefelnatriumlösung und des Wassers kein Schwefel ab und die rothgelbe Farbe des Mehrfach-Schwefelnatriums erhebt sich allmählich bis in die Nähe des Pols, an welchem allein Schwefel frei wird. Dieses Verhalten ergibt bezüglich der elektrischen Zersetzung der alkalischen Einfach- und Mehrfach-Schwefelmetalle, daß das Alkalimetall nach der einen, der ganze Schwefelgehalt aber nach der anderen Seite wandert und daß daher die fünf Atome Schwefel des Fünffach-Schwefelnatriums dem damit verbundenen Natrium elektrisch äquivalent sind. H. Buff (*Ann. Pharm. Suppl.* 4, 257; *J. B.* 1866, 83). — Indessen könnte ebensowohl das Salz als eine Lösung von S^4 in Na^2S angesehen werden. (Nach G. Wiedemann's *Lehre vom Galvanismus*, 1874, 2. Aufl., 517; wohl eine Ansicht von Hittorf ?).

Geschmolzenes *Schwefelsilber* zersetzt sich ein wenig in Schwefel am +Pol und in Silber am —Pol. Faraday.

Geschmolzenes Halbschwefelkupfer Cu^2S leitet den Strom, bleibt aber unzersetzt. P. Burckhard (*Jenaer Zeitschr.* 5, 393; *J. B.* 1870, 158).

Trockenes Schwefelantimon zersetzt sich unter Absatz von Schwefel an der positiven Elektrode. Tichanowitsch und Lapschin (*Petersb. Akad. Bull.* 4, 81; *J. B.* 1861, 51).

Geschmolzenes Diantimontrisulfid Sb^2S^3 zerfällt in Schwefel und Antimon. P. Burckhard (*Jenaer Zeitschr.* 5, 593; *J. B.* 1870, 158).

Auf *Schwefelarsen*, Realgar As^2S^2, wirkten erst 260 Bunsen'sche Elemente; Erwärmung begünstigte die Einwirkung. Die freiwerdenden Bestandtheile Schwefel und Arsen verbrannten sogleich. Lapschin und Tichanowitsch (*Petersb. Akad. Bull.* 4, 81; *J. B.* 1861, 51).

Auch für die *wässrigen Sauerstoffsäuren* nimmt man an, daß sie bei der Elektrolyse wie die Wasserstoffsäuren (siehe S. 687) am —Pol den Wasserstoff, am +Pol das Säureradikal liefern. Nur besteht der Unterschied, daß dieser Säurerest zusammengesetzt ist und in Sauerstoff und Säureanhydrid zerfällt, welches durch Aufnahme von Wasser wieder in die ursprüngliche Säure übergeht. (Siehe auch „Elektrolyse organischer Säuren“ S. 698.)

Die bei der *Elektrolyse der Säuren*, unorganischer wie organischer, beobachteten Erscheinungen hat E. Bourgoin (*Ann. chim. phys.* [4] 21, 264; *J. B.* 1870, 154) folgendermaßen classificirt: 1) Die Säure concentrirt sich regelmäßig am positiven Pol. Beispiele: Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Benzoësäure, Bernsteinsäure, Camphersäure. Manchmal findet sich die ganze ursprünglich vorhandene Säuremenge am positiven Pol wieder, indem eine vollständige Wiedervereinigung des Zer-

setzten daselbst stattfindet. Meist wird aber ein Theil der Säure bleibend zerstört und zwar entweder in Folge der Reduction am negativen Pol durch den daselbst auftretenden Wasserstoff (wie z. B. bei Salpetersäure), oder durch Oxydation am positiven Pol, welches der Fall fast aller organischen Säuren ist. 2) Der Verlust am positiven Pol ist gleich Null, indem sich die Hälfte der elektrolysirten Säure daselbst regenerirt (z. B. Ameisensäure). 3) Beide Polzellen erleiden gleichzeitig Verlust durch Zersetzung. Beispiele: Milchsäure, Weinsäure, Citronensäure, wie überhaupt die sehr leicht oxydirbaren Säuren. In diesem Fall erleidet die negative Zelle meist den größten Verlust, ohne Zweifel weil in der positiven ein Theil sich wieder bildet. Hiervon bildet nur die Oxalsäure eine Ausnahme, wobei die positive Zelle am meisten verliert; eingehendere Untersuchung lehrte, daß hier der am positiven Pol ausgeschiedene Sauerstoff einen Theil der Oxalsäure oxydirt.

Bei der Elektrolyse der *gelösten Jodsäure* tritt nach HITTORF an der positiven Elektrode 1 Aeq. Sauerstoff, an der negativen 1/5 Aeq. Jod auf. *Zugleich wird aber die Flüssigkeit an der positiven Elektrode reicher an Jod.* Demnach würde die Jodsäure auch nach der Formel $H^2 + \left(\frac{J^2O^5}{2} + O\right)$ elektrolysirt worden sein.

Wässrige Jodsäure. Die Auflösung von 1 Thl. Jodsäure in 10 Thl. Wasser gibt an der Anode ebensoviel Sauerstoffgas wie im Voltameter und an der Kathode Jod ohne alles Wasserstoffgas. CONNELL. — Jodsäure verhält sich wie andere Sauerstoffsäuren in wässriger Lösung und wird zu H und JO^3 zerlegt. Die von MAGNUS beobachtete Jodausscheidung beruht auf der reducirenden Wirkung des Wasserstoffs im Entstehungszustand. *Chlorsäure* wird unter ähnlichen Umständen zuerst zu unterchloriger Säure und diese dann selbst zu freiem Chlor reducirt. H. BUFF (*J. B.* 1859, 36). —

Elektrolyse der Schwefelsäure. Nach GEUTHER (*Ann. Pharm.* **109**, 129; *J. B.* 1859, 82) ist Schwefelsäureanhydrid selbst durch den von 14 BUNSEN'schen Elementen gelieferten Strom unzersetzbar. Eine Mischung von 4 Thl. Anhydrid und 1 Thl. destillirtem Schwefelsäurehydrat, welche Mischung bei + 20° krystallisirt, lässt den elektrischen Strom in geringem Grade hindurchdringen, am positiven Polende entwickelt sich Sauerstoffgas, am negativen kein Gas, aber hier zeigt sich etwas blaue Färbung. In einer Mischung von 3 Thl. SO^3 und 1 Thl. H^2SO^4 ist die Sauerstoffentwicklung am positiven Pol stärker, am negativen Pol zeigt sich schwache Gasentwicklung, blaue Färbung und Geruch nach schwefliger Säure; mit zunehmender Temperatur der Flüssigkeit nimmt die Bildung der letzteren Säure und die Gasentwicklung zu, die blaue Färbung ab. Dieselben Erscheinungen zeigen sich noch deutlicher in einer Mischung von 2 oder 1 Thl. SO^3 und 1 Thl. H^2SO^4. — Schwefelsäurehydrat H^2SO^4 gibt bei 0° längere Zeit nur Wasserstoff und Sauerstoff und erst bei eintretender Temperaturerhöhung wird Schwefel an der negativen Elektrode ausgeschieden. — Von dieser Beobachtung ausgehend fand E. WARBURG (*Pogg.* **135**, 114; *J. B.* 1868, 93), daß eine verdünnte Schwefelsäure, welche bei gewöhnlicher Temperatur an der negativen Elektrode nur Wasserstoff gibt, sich bei hinreichend erhöhter Temperatur wie concentrirte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur verhalte, d. h. gar keinen Wasserstoff, sondern nur Schwefel an der negativen Elektrode ausscheide; daß bei gleicher Stromdichte diese mäßig gut characterisirte Temperatur für verschiedene reine und blanke Metalle nahe gleich sei; daß dagegen diese Temperatur viel niedriger sei für eine reine Elektrode von fein vertheiltem Platin von gleicher Größe, wie für die übrigen Elektroden. So z. B. lieferte bei Anwendung einer aus 300 Vol. käuflicher chemisch reiner Schwefelsäure und 200 Vol. Wasser bestehenden Säure von einem zwischen 190° und 220° liegenden Kochpunkt ein frisch platinirtes Platinblech als negative Elektrode bis zu einer Temperatur von 80° die gleiche Wasserstoffmenge wie ein eingeschaltetes Voltameter, zwischen 80° und 90° nahm die Gasmenge ab, es schied sich Schwefel aus und das Gas roch nach Schwefelwasserstoff, bei 90° erhielt man fast nur Schwefel. Eine gleich große negative

Elektrode von blankem Platinblech gab noch bei 130° die gleiche Gasmenge wie das Voltameter, zwischen 130° und 140° eine kleinere nach Schwefelwasserstoff riechende Gasmenge nebst Schwefel und bei 140° nur Schwefel. Verdünntere Säuren erfordern eine höhere Temperatur zur Schwefelausscheidung, bis letztere bei einer aus gleichen Volumen Wasser und Säure bestehenden Flüssigkeit bei einer unter gewöhnlichem Druck erreichbaren Temperatur nicht mehr eintritt. — Angesäuerte Metalllösungen, wie Kupfervitriollösung zwischen Kupferelektroden, Goldchloridlösung zwischen Goldelektroden, Chlorbleilösung zwischen Bleielektroden, zeigen ganz entsprechend Abnahme der Wasserstoffentwickelung bei Temperaturerhöhung und beim Schwammigwerden der negativen Elektroden.

Bestehen in *verdünnter Schwefelsäure* beide Elektroden aus Kupfer, so gibt die Anode kein oder sehr wenig Sauerstoffgas, indem sich ihr Kupfer oxydirt und löst und die Flüssigkeit blau färbt; die Kathode gibt Wasserstoffgas, welches allmählich abnimmt, aber auch nach mehreren Tagen nicht völlig aufhört; zugleich setzt sich braunrothes lockeres Pulver an die Kathode ab. JACOBI.

Vitriolöl hält den Strom viel mehr auf als verdünnte Schwefelsäure und liefert an der Anode Sauerstoffgas, an der Kathode Schwefel nebst wenig schwefelfreiem Wasserstoffgas. FARADAY. — Dienen Zink, Kupfer oder Messing als Anode, so bedecken sie sich mit nicht leitendem schwefels. Salz, wodurch der Strom gehemmt wird. Bei Blei und Zinn als Anode dauert der Strom fort, weil sich hier die Salze in Vitriol lösen, und bei Silber, Gold und Platin, weil sich kein schwefels. Salz erzeugt. — Concentrirte Schwefelsäure, erstes Hydrat, gibt bei der Elektrolyse an der negativen Elektrode von Platin nur wenig Wasserstoffgas, der größte Theil desselben wird secundär zur Reduction von Schwefel aus der Schwefelsäure verwendet. Zugleich entwickelt sich eine kleine Menge Schwefelwasserstoffgas. HENRY (*Gilb.* 1800, 6, 370); CRUIKSHANK (*Gilb.* 1801, 7, 106); SIMON (*Gilb.* 1801, 8, 35); HISINGER und BERZELIUS (*Gilb.* 1807, 27, 301).

Das *Schwefelsäurehydrat* H^2SO^4 würde demnach entsprechend der Elektrolyse der Jodsäure (siehe S. 693) sich bei der Elektrolyse in H^2 und $(SO^3 + O)$ zertheilen.

Eine Lösung von *Chromsäure* in 10 bis 20 Thl. Wasser gibt an der positiven Elektrode Sauerstoff, an der negativen Wasserstoff, metallisches Chrom und Chromoxyd. Zugleich färbt sich die Lösung braun. Die elektrolytischen Bestandtheile sind wohl H^2 und $(CrO^3 + O)$. Ersterer wirkt zum Theil reducirend und auch der zum Theil in activem Zustand ausgeschiedene Sauerstoff scheint auf Chromsäure reducirend zu wirken und so die Entwicklung der um $^1/_3$ größeren Sauerstoffmenge zu veranlassen, als der Wasserzersetzung entspricht.

Wässrige schweflige Säure gibt am +Pol Sauerstoffgas und Schwefelsäure, am —Pol Wasserstoffgas und Schwefel, und daher weniger Sauerstoffgas und Wasserstoffgas als das eingeschaltete Voltameter, weil ein Theil Sauerstoff zur Oxydation der schwefligen Säure, ein Theil Wasserstoff zur Reduction des Schwefels verbraucht wird. Die Zersetzung geht leichter vor sich, wenn der Säure ein wenig Schwefelsäure zugefügt ist. FARADAY.

Concentrirte *Phosphorsäure* erzeugt an der aus Kupfer oder Platin bestehenden Kathode Phosphormetall. H. DAVY. — Gewöhnliches Phosphorsäurehydrat liefert blos Sauerstoff- und Wasserstoffgas, ohne merkliche Abscheidung von Phosphor. — FARADAY.

Salpetersäure. Sehr starke Säure leitet gut und gibt an der Anode Sauerstoffgas, während sie sich in der Nähe der Kathode gelb, dann roth färbt und endlich Stickoxydgas entwickelt. Die mit gleichviel und mehr Wasser verdünnte Säure gibt am —Pol um so mehr Wasserstoffgas, je stärker der Strom und je verdünnter die Säure ist. Die Menge des Sauerstoffgases beträgt bei starker und schwacher Säure so viel wie im Voltameter, und ebenso die Menge des Wasserstoffgases, wenn die Säure höchstens 1·24 spec. Gew. zeigt. Also zersetzt der Strom direct blos das Wasser, und der Wasserstoff entzieht der Säure, wenn sie nicht zu sehr verdünnt ist, Sauerstoff, wodurch sie zu salpetriger Säure und Stickoxyd reducirt wird. FARADAY. — Bei verdünnter Salpetersäure dauert die Wasserstoffentwicklung um so länger, je mehr Wasser der Säure zugesetzt ist. Dabei entweicht an der Elektrode von Platin nach dem Aufhören derselben kein Stickoxydgas, indem der Wasserstoff mit der Salpetersäure Ammoniak bildet. BRESTER (*J. B.* 1866, 85). — *Rothe rauchende Salpetersäure* entwickelt anfänglich an keinem Pol Gas; am positiven geht

die Untersalpetersäure in Salpetersäure, am negativen in Ammoniak über. Brester (*J. B.* 1866, 86).

In einer mit Wasser versetzten Salpetersäure nur die Säure $N^2O^5,4H^2O$ durch den galvanischen Strom zersetzt, nicht aber das Wasser. Am positiven Pol concentrirt sich die Säure und es entwickelt sich daran während der ganzen Dauer des Versuches nur Sauerstoff. In einer sehr verdünnten Säure bildet sich am negativen Pol reiner Wasserstoff und die Salpetersäure erleidet keine bemerkbare Reduction, ist jedoch die Säure weniger verdünnt ($N^2O^5,4H^2O + 125H^2O$), so ist der entstehende Wasserstoff zwar zuerst rein, enthält aber später kleine Mengen von Stickstoff und in der Flüssigkeit finden sich Spuren von Ammoniak. Bei einer concentrirteren Säure (1 Aeq. Säure mit 15 aq.) wird der am negativen Pole auftretende Wasserstoff Anfangs vollständig zur Reduction der Salpetersäure verwendet, darauf entwickelt sich Wasserstoff gemengt mit etwas Stickstoff. Nach einigen Stunden tritt Stickoxyd auf, dessen Menge allmälig zunimmt und den Wasserstoff ganz verdrängt, um später seinerseits wieder zu verschwinden. In der Lösung findet sich viel Ammoniak und salpetrige Säure. Wendet man die Säure $N^2O^5,4H^2O$ an, so findet im Anfang gar keine Gasentwickelung statt, aber bald wird dieselbe sehr lebhaft und es tritt reines Stickoxyd, später Wasserstoff auf. E. Bourgoin (*Compt. rend.* 70, 811; *J. B.* 1870, 274).

Pulverige Kieselsäure, in einem Platintiegel erhitzt, zeigt nach Einwirkung des Stromes ein Verpuffen und der Boden des als negative Elektrode dienenden Tiegels wird durchbohrt, vermuthlich durch Bildung von Silicium. Lapschin u. Tichanowitsch (*Petersb. Akad. Bull.* 4, 81; *J. B.* 1861, 51).

Geschmolzene wasserfreie *Borsäure* leitete den Strom von 950 Bunsen'schen Elementen nicht und wurde nicht verändert. Lapschin und Tichanowitsch (*Petersb. Akad. Bull.* 4, 81; *J. B.* 1861, 51).

Molybdänsäure leitet im starren Zustande die Elektricität nicht, aber geschmolzen leitet sie sehr gut unter Zersetzung zu Sauerstoff und Molybdänoxyd, welches sich mit der überschüssigen Molybdänsäure zu molybdäns. Molybdänoxyd verbindet, das sich in krystallinischen Blättchen aussondert. H. Buff (*Ann. Pharm.* 110, 267; *J. B.* 1859, 37).

Die wässrigen Lösungen von *Sauerstoffsalzen der Alkalien* und *Erden* liefern ebensoviel Wasserstoff und Sauerstoff wie das eingeschaltete Voltameter. Das am negativen Pol zunächst abgeschiedene Metall oxydirt sich auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers und läßt dessen Wasserstoff frei werden, während der am positiven Pol abgeschiedene zusammengesetzte Salzbildner (z. B. SO^4) Sauerstoff abgibt und sich mit Wasser zur Säure vereinigt. In dieser Weise hat man am negativen Pole Entwicklung von Wasserstoff und Ansammlung der Base, am positiven Pole Entwicklung von Sauerstoff und Ansammlung der Säure. Nach Daniell und nach Matteucci. — Sind zwei Salze, die sich nicht fällen, nebeneinander in Wasser gelöst, so sammeln sich ihre Säuren gemeinschaftlich am +Pol und ihre Basen am —Pol. H. Davy.

Die wässrigen Lösungen von *Sauerstoffsalzen der schweren Metalloxyde* geben in der Regel an der Anode Säure und Sauerstoffgas und an der Kathode reducirtes Metall und nur in dem Falle auch Wasserstoffgas, wenn der elektrische Strom zu stark ist und sich zum Theil auf das Wasser wirft. Bei einigen Metallsalzen (von Mangan, Blei, Silber, siehe auch S. 686) tritt der am +Pol abgeschiedene Sauerstoff an das Metalloxyd des dort befindlichen Salzes und bildet damit ein sich absetzendes Hyperoxyd. Bestehen die Elektroden aus demselben Metall, welches die Lösung enthält, so nimmt der Sauerstoff und die Säure, die sich an der Anode ansammeln, wieder das verlorene Metall von dieser auf und erzeugen das alte Salz wieder, so daß die Flüssigkeit unver-

ändert bleibt und blos die Anode um so viel an Metall abnimmt, wie sich an der Kathode reducirt absetzt.

Die sonstigen *secundären chemischen Wirkungen*, welche bei der Elektrolyse der *Sauerstoffsalze der Leicht- und der Schwermetalle* beobachtet wurden, entsprechen theils denjenigen, welche bei der Einzelbeschreibung der Haloïdsalze (siehe S. 687 bis 690) erwähnt wurden, theils lassen sich dieselben aus den vorausgeschickten allgemeinen Ergebnissen über oxydirende Eigenschaften des elektrolytisch ausgeschiedenen Sauerstoffs (siehe S. 686) oder aus den bekannten chemischen Eigenschaften der unmittelbar durch die Elektrolyse ausgeschiedenen Körper gegenüber den sonst vorhandenen und auch als Substanz der Elektroden angewandten Stoffe erschließen. Es darf daher von einer vollständigen Aufführung aller elektrolysirter Salze abgesehen werden, insbesondere denjenigen gegenüber, welche einfache leicht vorauszusehende Verhältnisse bieten.

Gelöstes neutrales chroms. Kali zerfällt in K^2, welches mit dem Lösungswasser K^2O und H^2 gibt, und in $CrO^3 + O$. Das ausgeschiedene Kalium wirkt nicht reducirend auf das Salz. H. Buff (*Ann. Pharm.* 101, 1).

Bei *geschmolzenem saurem chroms. Kali* vertheilt sich die zersetzende Kraft des elektrischen Stroms auf die beiden in der geschmolzenen Substanz enthaltenen Elektrolyte, einfach chroms. Kali und Chromsäure, das erstere zu CrO^4 und K^2, und die letztere zu O^3 und Cr^2O^3 zerlegend. H. Buff (*J. B.* 1859, 38).

Gelöstes saures chroms. Kali zerlegt sich in K^2 an der negativen Elektrode und $(2CrO^3 + O)$ an der positiven. Die wirklich auftretenden Producte sind secundär.

Bei einer Lösung von *zweifach schwefels. Kali* theilt sich die Wirkung des Stroms auf neutrales Salz einerseits und Schwefelsäure andererseits. Daniell.

Geschmolzenes chlors. Kali gibt an der positiven Elektrode ein Gemenge von Chlor und Sauerstoff, von denen letzterer ozonartig riecht und mit Wasser Nebel bildet. Brester (*J. B.* 1866, 86). — *Gelöstes chlors. Kali* gibt zwischen Platinelektroden an der negativen Elektrode Kali, Chlorkalium und bei verdünnten Lösungen Wasserstoff; an der positiven durch die oxydirende Wirkung des Sauerstoffs überchlors. Kali, während gleichzeitig Chlor entweicht. H. Kolbe (*Ann. Pharm.* 69, 257 u. 294). — Bei niederen Temperaturen entsteht hierbei nur unterchlorigs. Kali. Bouis (*Compt. rend.* 1849, **29**, 403).

In *geschmolzenem Salpeter* bildet sich an einer negativen Elektrode von Gold oder Platin erst eine grünliche oder blaue Flüssigkeit, die dann Goldoxyd oder Platinoxyd absetzt. Hittorf. — In Wasser *gelöster Salpeter* leitet sehr gut und liefert an der Kathode bald die richtige Menge von Wasserstoffgas; bald weniger wegen Bildung secundärer Producte, Faraday; denn es bildet sich an der Kathode Ammoniak. Daniell.

Eine *Lösung von arsens. Kali* setzt durch die reducirende Wirkung des an der negativen Elektrode abgeschiedenen Kaliums auf das Salz an derselben metallisches Arsen ab. Gahn (*Gilb.* 1803, 14, 235). — *Gelöstes dreibasisch arsens. Kali* KH^2AsO^4 gab an der positiven Elektrode Sauerstoff und Arsensäure; an der negativen erschien kein Arsen und kein Arsenwasserstoff. Daniell und Miller (*Phil. Trans.* 1844, 1, 1; *Pogg.* 64, 18).

Gelöstes trithions. Kali gibt an der positiven Elektrode schwefels. Kali.

Gelöstes dreibasisch-γ-phosphors. Natron Na^2HPO^4 gab an der positiven Elektrode Sauerstoff und Phosphorsäure, die mit salpeters. Silber einen gelben Niederschlag gab. Ebenso verhielt sich Na^3PO^4 und $Na(NH^4)HPO^4$.

Gelöstes zweibasisch-β-phosphors. Natron $Na^4P^2O^7$ gab an der positiven Elektrode β-Phorsphorsäure, die mit salpeters. Silber einen weißen Niederschlag erzeugte.

Gelöstes einbasisch-α-phosphors. Natron gab α-Phosphorsäure, welche mit salpeters. Silber ein weißes Gerinnsel erzeugte. Daniell und Miller (*Phil. Trans.* 1844, 1, 1; *Pogg.* 64, 18).

Für *Lösungen von phosphors. Salzen* gibt Hittorf die beigeschriebenen elektrolytischen Bestandtheile:

Pyrophosphors. Natron	$= Na^2 + \left(\frac{P^2O^5}{2} + O\right)$;
Metaphosphors. Natron	$= Na^2 + \left(\frac{P^2O^5}{3} + O\right)$;
Neutrales γ-phosphors. Natron	$= Na^2 + \left(\frac{P^2O^5}{2} + H^2O + O\right)$;
Saures phosphors. Natron	$= Na^2 + (P^2O^5 + 2H^2O + O)$;
Saures phosphors. Kali	$= K^2 + (P^2O^5 + 2H^2O + O)$.

Geschmolzenes Natriumpyrophosphat $Na^4P^2O^7$ gibt an der Anode Sauerstoff, an der Kathode entweicht Natriumgas mit gelber Flamme. An der Platinkathode schmilzt Phosphorplatin ab. — *Geschmolzenes Natriummetaphosphat* PO^3Na verhält sich genau so. P. Burckhard (*Jenaer Zeitschr.* 5, 393; *J. B.* 1870, 157).

Geschmolzener Borax liefert an der Anode Sauerstoffgas und an der Kathode Bor in Folge der reducirenden Wirkung des ausgeschiedenen Natriums auf die Borsäure. Faraday. — Derselbe leitet ziemlich gut und gibt an der Anode Sauerstoffgas, an der Platinkathode Natriumgas, welches durch die Einwirkung des gebildeten Borplatins auf geschmolzenen Borax entsteht. Neben dem Borplatin zeigt sich ein schwarzer pulvriger Ueberzug von amorphem Bor auf der Platinkathode. P. Burckhard (*Jenaer Zeitschr.* 5, 393; *J. B.* 1870, 157).

Geschmolzenes schwefligs. Natron gibt an der negativen Elektrode 1 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Natron, an der positiven keinen Sauerstoff, sondern dieser oxydirt 1 Aeq. der schwefligen Säure im Salz zu Schwefelsäure.

Gelöstes saures schwefligs. Natron gibt an der negativen Elektrode durch die reducirende Wirkung des Natriums wasserstoffschwefligs. Natron.

Die *Elektrolyse der neutralen und sauren kohlens. Alkalien* ist von P. A. Favre und F. Roche (*Deutsche Ges. Ber.* 1874, 950; *J. B.* 1874, 130) ausgeführt worden. CNa^2O^3 zerlegt sich in $\underset{+}{CNaO^3} + \underset{-}{Na}$, welch letzteres das Wasser zersetzt und NaOH erzeugt. Der Rest $2(CNaO^3)$ zerfällt nun sehr wahrscheinlich in $2CO^2 + Na^2O + O$; der Sauerstoff entwickelt sich, während $2CO^2$ und Na^2O unter Aufnahme der Elemente des Wassers sich zu $2CNaHO^3$ verbinden. $CNaHO^3$ zerfällt in $\underset{+}{CHO^3} + \underset{-}{Na}$, welch letzteres das Wasser zerlegt und NaOH bildet. Der Rest $2(CHO^3)$ zerfällt am positiven Pol in $2CO^2 + H^2O + O$. Die Zersetzung des Natriumdicarbonats könnte der Gleichung $CNaHO^3 = \underset{+}{CNaO^3} + \underset{-}{H}$ gemäß verlaufen. In diesem Falle würde sich zwar ebenfalls am negativen Pol H entwickeln, aber am positiven Pol könnte nur O frei werden, denn der Rest $CNaO^3$ würde daselbst wieder $CNaHO^3$ bilden, was nicht der Fall ist. — Neutrales kohlens. Natrium entzieht bei der Elektrolyse der Elektricitätsquelle 50630 cal und das saure Salz 53835 cal für die Zerlegung von 1 Aeq. Salz; ferner verschwinden im Voltameter für jedes Aequivalent Salz, welches zersetzt wird, bei dem neutralen Salze 6772 cal, bei dem sauren Salze 10445 cal. Nach Favre und Roche wird diese letztere Wärme verwandt zur allotropischen Veränderung des Sauerstoffs und Wasserstoffs, welche in dem Voltameter frei werden.

Geschmolzenes Natriumcarbonat Na^2CO^3 leitet sehr gut und zerfällt in stürmisch an der Anode entweichende Kohlensäure und Natriumoxyd unter geringer Ausscheidung von Kohle. P. Burckhard (*Jenaer Zeitschr.* 5, 393; *J. B.* 1870, 158).

Gelöstes weins. Natron-Ammoniak gab nur Natron an der negativen Elektrode. Demnach würde das Ammoniak nicht zur negativen Elektrode geführt. Daniell und Miller (*Phil. Trans.* 1844, 1, 1; *Pogg.* 64, 18).

Salpeters. Ammoniak liefert im geschmolzenen Zustande an der Kathode Wasserstoffgas mit wenig Stickgas gemengt; im gelösten an der Anode Sauerstoffgas, an der Kathode Wasserstoffgas, zuweilen mit etwas Stickgas. FARADAY. — In wässrigem salpeters. Ammoniak entwickelt der positive Eisendraht Sauerstoffgas, oxydirt sich aber auch und löst sich; der negative Eisendraht entwickelt kein Gas und es sammelt sich um ihn Ammoniak. HISINGER und BERZELIUS.

Eine *Lösung von molybdäns. Ammoniak* gibt durch die reducirende Wirkung des an der negativen Elektrode abgeschiedenen Wasserstoffs ebenso metallisches Molybdän. GAHN (*Gilb.* 1803, 14, 235).

Wässrige Lösungen von *salpeters. Baryt, Strontian* und *Kalk* entwickeln namentlich in concentrirten Lösungen an der negativen Elektrode sehr wenig Wasserstoff und dafür bilden sich reichliche Mengen von salpetrigs. Salz.

Füllt man 2 Becher aus *Schwerspath*, schwefels. Baryt, mit Wasser, verbindet sie durch einen Amianthdocht und bringt in jeden derselben einen Polardraht, so erhält man bei einer Säule von 150 Paaren erst in 4 Tagen deutliche Schwefelsäure im positiven und Barytwasser nebst kohlens. Baryt im negativen Becher. — Bei Bechern aus *Cölestin*, schwefels. Strontian, erfolgt die Zersetzung noch schneller, bei solchen aus *Gyps* am schnellsten. H. DAVY. (Es nimmt also die Schnelligkeit der Zersetzung mit der Löslichkeit zu).

Verdünnte Lösungen von *Alaun* (vergl. S. 536), *Zinkalaun, schwefels. Kali-Magnesia*, die Lösungen der sogenannten sauren Salze der Alkalien (vergl. S. 695) u. s. f. geben nach HITTORF bei der Elektrolyse Resultate, die ebenso wie frühere Versuche von GRAHAM u. A. bekunden, daß sie in der Lösung zersetzt sind.

Eine *Lösung von salpeters. Kupferoxyd* lieferte an die negative Elektrode 1 Aeq. Kupfer und eine Lösung von *unterschwefligs. Kupferoxydul* 2 Aeq. Kupfer auf 1 Aeq. Wasser, welches in einem in den Stromkreis eingeschalteten Voltameter zersetzt wurde. E. BECQUEREL (*Ann. chim. phys.* 1844 [3] 11, 263).

Eine wässrige *Lösung von schwefels. Kupferoxyd* zerfällt in Kupfer am —Pol und Schwefelsäure und Sauerstoff am +Pol : Cu + (SO^3 + O).

Eine *Lösung von essigs. Kupferoxyd* gibt an der negativen Platinelektrode kein reines Kupfer, sondern dasselbe vereint sich mit dem Kupferoxyd des Salzes zu einem spröden, dichten, braunschwarzen Ueberzug von Kupfer, gemengt mit Kupferoxyd oder verbunden mit demselben zu Oxydul, dessen Zusammensetzung mit der Stromesdichtigkeit und Concentration der Lösung wechselt. G. WIEDEMANN (*Pogg.* 99, 193).

Eine *concentrirte Lösung* von $1^1/_2$-fach basisch salpeters. *Quecksilberoxydul* gibt auf 1 Aeq. im Kupfervitriolvoltameter abgeschiedenen Kupfers 2 Aeq. Quecksilber. Eine heiße concentrirte *Lösung von Quecksilberchlorid* gibt dagegen nur 1 Aeq. Quecksilber und eine kleinere Menge Calomel. In einer alkoholischen Lösung bildet sich an der negativen Elektrode erst Calomel, dann Quecksilber. Die Gesammtmenge des letzteren und des im Calomel enthaltenen Quecksilbers betrug gleichfalls 1 Aeq. H. BUFF (*Ann. Pharm.* 1855, 110, 270).

Geschmolzenes bors. Blei zersetzt sich leicht und liefert Sauerstoffgas und Blei.

Wenn der galvanische Strom auf die *wässrige Lösung des Salzes einer organischen Säure* einwirkt, so wird zunächst, wie bei nahezu allen metallhaltigen Verbindungen, am negativen Pol das Metall in Freiheit gesetzt. Kann dieses das Wasser zersetzen, so wird Wasserstoff abgeschieden und es findet gleichzeitig am —Pol Anhäufung von Base statt. Der Rest des organischen Salzes wird durch die molekularen Zersetzungen, welche den Strom ausmachen, fortwährend nach dem positiven Pol hingeschoben und kann sich dort in zweierlei Weise verhalten. Er kann entweder direct in einfachere Bestandtheile zerfallen oder er kann andererseits zersetzend auf Wasser einwirken; dadurch wird Sauerstoff in Freiheit gesetzt und gleichzeitig die organische Säure regenerirt, die sich deßhalb am +Pol anhäuft.

Die Zersetzung der organischen Säure kann dabei immer als secundäre Reaction angesehen werden. Man kann annehmen, sie werde

durch den Sauerstoff hervorgerufen, der sich als Gas entwickelt haben würde, wenn keine oxydirbare Substanz zugegen gewesen wäre. Die Producte dieser Zersetzung lassen sich daher mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit aus folgenden Betrachtungen voraussehen.

Der am +Pol verwendbar werdende Sauerstoff muß dem Wasserstoff äquivalent sein, der am —Pol in Freiheit gesetzt wird; er muß also auch äquivalent sein der Menge Metall, die im organischen Salz enthalten ist; und er wird mithin direct durch die Basicität der Säure angezeigt. Da ferner ein Molekül Wasser die zur Oxydation von zwei Aequivalenten Metall nöthige Menge Sauerstoff liefern kann, so sieht man leicht, daß bei *zwei*basischen Säuren die Reaction zwischen *einem* Molekül Wasser stattfinden kann, daß bei *ein*basischen Säuren dagegen zwei Moleküle des organischen Salzes mit einem Molekül Wasser in Wirkung treten müssen; u. s. w.

Die Basicität einer Säure wird nun außerdem ausgedrückt durch die Anzahl derjenigen Sauerstoffatome, die direct und vollständig an Kohlenstoff gebunden sind. Man hat also in der Anzahl der so gefundenen Sauerstoffatome, oder wenn man will, in der Anzahl der Carbonylradikale einen zweiten Maßstab für den Grad der Oxydation. Man weiß ferner, daß der durch zwei seiner Verwandtschaftseinheiten an Sauerstoff gebundene Kohlenstoff sich bei vielen Reactionen von der organischen Gruppe loslöst; daß er bei Oxydationen z. B. als Kohlensäure austritt. Man kann daher mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit erwarten, daß er auch bei elektrolytischen Oxydationen als Kohlensäure abgeschieden wird, indem er den zur völligen Oxydation nöthigen Sauerstoff der organischen Gruppe selbst entzieht.

Alle organischen Säuren, deren Basicität ebenso groß ist, wie ihre Atomigkeit, müssen hiernach bei der Zersetzung durch den galvanischen Strom Kohlenwasserstoffe erzeugen, wie die nachstehenden rationellen Formeln ersehen lassen:

$$\frac{\frac{C^nH^{2n}}{(CO)^2.\ O^2}}{M^2} \qquad \frac{\frac{[C^nH^{2n+1}}{CO.\ O}}{M} \qquad \frac{\frac{C^nH^{2n+1}]}{CO.O}}{M}$$

Diese Reaction kann durch die mannigfachsten Umstände gestört oder getrübt werden. Es ist zunächst denkbar, daß die Oxydation ganz aufhört, obgleich der Strom die Flüssigkeit durchstreicht. Es findet dieß dann statt, wenn die Lösung allzu verdünnt ist, und für zweibasische Säuren auch dann, wenn die Lösung am positiven Pol stark sauer geworden ist. Es ist weiter möglich, daß die Oxydation auf halbem Weg einhält, oder mit anderen Worten, daß der Rest des organischen Salzes sich nicht in die kleinstmöglichen Gruppen spaltet, sondern daß Producte einer weniger weit gehenden Zerstörung gebildet werden, die der angewandten Substanz noch näher stehen. Es kann endlich vorkommen, daß das nach den obigen Gleichungen entstehende Product sehr leicht zersetzbar oder oxydirbar ist; man kann dann die Bildung secundärer Zersetzungsproducte erwarten. — Der am —Pol in Freiheit gesetzte Wasserstoff kann sich entweder als Gas entwickeln, oder er

kann chemisch auf die angewandte Substanz einwirken, wenn diese, wie manche Säuren, sich additionell mit Wasserstoff vereinigen kann, oder wenn sie, wie die meisten Nitrokörper oder einige andere Substanzen, durch nascirenden Wasserstoff reducirt werden kann. A. KEKULÉ. (*Ann. Pharm.* 1864, **131**, 80 bis 83).

Die *einbasischen fetten Säuren* zerfallen bei der Elektrolyse nach Untersuchungen von H. KOLBE (*J. pr. Chem.* **42**, 311; *Ann. Pharm.* **69**, 257, 279; *J. B.* 1847/48, 558; 1849, 335), welche mit concentrirten Lösungen des neutralen Alkalisalzes, bei mäßiger Stromstärke, sehr genäherten Elektroden von großer Oberfläche und nicht erheblich von 0° abweichender Temperatur ausgeführt wurden, in der Weise, daß an der negativen Elektrode nur Wasserstoff, an der aus Platin bestehenden positiven aber Kohlensäure und ein Kohlenwasserstoff als vorwiegende Producte auftreten.

Die *Valeriansäure* lieferte Dibutyl nach dem Schema $2C^5H^{10}O^2 = (C^4H^9)^2 + 2CO^2 + H^2$ und auch Butylen.

Die *Buttersäure* gab als flüchtige Flüssigkeit C^6H^{14}. Die Zersetzung der *Essigsäure* folgt dem Schema $2C^2H^4O^2 = (CH^3)^2 + 2CO^2 + H^2$.

Einige *einbasische und zweibasische organische Säuren* hat E. A. BOURGOIN (*Ann. chim. phys.* [4] **14**, 157 und bezüglich der Aepfelsäure das. S. 430; *J. B.* 1867, 381) der Einwirkung eines mäßigen Stroms von 4 gewöhnlichen Elementen unterworfen bei gewöhnlicher Temperatur oder auch in der Wärme für Aepfelsäure. Die Mengen der Lösungen betrugen nicht über 60 cbcm. Die beiden Elektroden blieben 15 bis 18 cbcm von einander entfernt, der Widerstand war daher ein sehr bedeutender. Nur bei der Elektrolyse der freien Säuren, welche mit Ausnahme der Oxalsäure sehr schwierig zersetzt werden, wurden die Elektroden bis auf einen sehr geringen Abstand genähert und eine unten offene Röhre als positive Zelle angewandt. Die Vermischung der Flüssigkeiten, welche die positive und die negative Elektrode umgeben, war vermieden. Die Resultate sind in folgender Zusammenstellung gegeben:

Ameisensäure.	*Am positiven Pol beobachtete Producte.*
a) Neutrales ameisens. Natron; 37 Th. Salz, 63 Th. Wasser.	Kohlensäure und Sauerstoff.
b) Neutrales ameisens. Kali und Kalihydrat.	Kohlensäure.
c) Säurehydrat mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt.	Kohlensäure und Sauerstoff.
Essigsäure.	
a) Essigs. Kali; 47 Th. Salz, 53 Th. Wasser. *)	Kohlensäure und Kohlenoxyd.
b) Essigs. Kali u. Kalihydrat, gleiche Moleküle.	Nur Sauerstoff.
c) 2 Mol. essigs. Kali, 1 Mol. Kalihydrat.	Kohlensäure, Aethylwasserstoff (Dimethyl) und wenig Kohlenoxyd.
d) Säurehydrat, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt.	Sauerstoff, wenig Kohlensäure, Kohlenoxyd und Spuren von Kohlenwasserstoffen.
Benzoësäure.	
a) Benzoës. Kali, in neutraler und alkalischer Lösung schwierig zersetzbar.	Sauerstoff, kleine Mengen von Kohlensäure, von Kohlenoxyd und zuweilen von Acetylen. Oefters trat der Geruch nach Bittermandelöl auf. Phenyl war nicht nachzuweisen.

*) Am negativen Pol schieden sich zerfliessliche Krystalle $3C^2H^3KO^2 + KOH$ ab.

b) Freie Säure in der kalt bereiteten Lösung.	Nur Sauerstoff.
Oxalsäure.	
a) Neutrales oxals. Kali.	Kohlensäure, später auch Sauerstoff.
b) Neutrales oxals. Kali und Kalihydrat.	Zuerst Sauerstoff, später auch Kohlensäure.
c) Freie Säure wird leicht und vollständig zu Kohlensäure oxydirt.	
Bernsteinsäure.	
a) Neutrales bernsteins. Natron.	Sauerstoff, wenig Kohlensäure u. Kohlenoxyd.
b) Neutrales bernsteins. Natron mit ½ oder 1 Mol. Natronhydrat.	Sauerstoff und Kohlenoxyd, später auch Kohlensäure.
c) 4 Mol. bernsteins. Natron, 1 Mol. Natronhydrat (50 Th. bernsteins. Salz, 31 Th. Natronhydrat, 50 Th. Wasser).	Kohlensäure, Sauerstoff, Aethylen mit wenig Acetylen und Spuren von Kohlenoxyd.
d) Freie Säure (schwierig oxydirbar).	Sauerstoff, wenig Kohlensäure u. Kohlenoxyd.
Aepfelsäure.	
a) Neutrales äpfels. Kali; 142 Th. Salz, 404 Th. Wasser.	Kohlensäure, wenig Kohlenoxyd und Sauerstoff. Die Flüssigkeit enthält Aldehyd und wenig Essigsäure. Die Lösung in der Zelle des negativen Pols bräunt sich.
b) Aepfels. Kali, 4 Mol.; Kalihydrat, 1 Mol.	Ebenso.
c) Freie Säure (wird langsam zersetzt).	Ebenso (ohne Bräunung).
Weinsäure.	
a) Neutrales weins. Kali; 68 Th. Salz, 32 Th. Wasser.	Vorwiegend Kohlensäure, wenig Kohlenoxyd und Sauerstoff; Abscheidung von saurem weins. Kali.
b) Weins. Kali, 4 Mol.; Kalihydrat, 1 Mol.	Kohlensäure, wenig Kohlenoxyd, Sauerstoff, Spuren von Aethylwasserstoff; die Flüssigkeit enthält essigs. Kali.
c) Freie Säure.	Kohlensäure, wenig Kohlenoxyd und Sauerstoff; die Flüssigkeit enthält Essigsäure.

Auf Grund vorstehender Beobachtungen gibt Bourgoin für die primäre charakteristische Oxydation der angeführten Säuren die folgenden Gleichungen, welche mit den von Kolbe (siehe S. 700) und den von Kekulé (siehe S. 699) ermittelten Thatsachen vollkommen übereinstimmen:

Ameisensäure:	$C^2H^2O^3 + O =$	$CO^2 + CH^2O^2$	
Essigsäure:	$C^4H^6O^3 + O =$	$2CO^2 + C^2H^6$	
(Benzoësäure:	$C^{14}H^{10}O^3 + O =$	$2CO^2 + C^{12}H^{10}$) ?	
Oxalsäure:	$C^2O^3 + O =$	$2CO^2$	
Bernsteinsäure:	$C^4H^4O^3 + O =$	$2CO^2 + C^2H^4$	
Aepfelsäure:	$C^4H^4O^4 + O =$	$2CO^2 + C^2H^4O$	
Weinsäure:	$C^4H^4O^5 + O =$	$2CO^2 + C^2H^4O^2$.	

Die niederen Glieder der Reihe der *fetten Säuren* leiten mit Ausnahme der Ameisensäure den Strom von 6 Bunsen'schen Elementen nur schwach, die höheren leiten denselben im geschmolzenen Zustande nicht, wie dieß auch für die Fette bekannt ist; dasselbe gilt auch für geschmolzene Benzoësäure. A. Brester (*J. B.* 1859, 86).

In *krystallisirbarer Essigsäure* bewirkte ein Strom von 900 Bunsen'schen Elementen eine starke Gasentwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxyd am positiven, eine schwächere eines nicht untersuchten Gases und Ausscheidung einer amorphen verästelten Kohlemasse am negativen Pol. Lapschin und Tichanowitsch (*Petersb. Akad. Bull.* 4, 81; *J. B.* 1861, 50).

Chloressigsäure wird unter dem Einfluß des elektrolytischen Wasserstoffs in Essigsäure zurückverwandelt. H. Kolbe.

Auf *Valeriansäure* brachte der Strom von 800 Bunsen'schen Elementen keine Wirkung hervor. Lapschin und Tichanowitsch (*Petersb. Akad. Bull.* 4, 81; *J. B.* 1861, 51).

Eine wässrige Lösung von *önanthyls. Kali* lieferte Dihexyl. Es entwickelten sich Kohlensäure und Wasserstoff. Brazier und Gossleth (*Ann. Pharm.* 75, 249; *J. B.* 1850, 400).

Pelargonsäure lieferte in gleicher Weise Dioctyl. Bouis.

Eine concentrirte Lösung von *caprons. Kali* lieferte an der positiven Elektrode Diamyl. Gasförmig entwickelten sich hauptsächlich Kohlensäure und Wasserstoff. Brazier und Gossleth (*Ann. Pharm.* 75, 265; *J. B.* 1850, 399).

Aus geschmolzenem *palmitins. Natron* und aus geschmolzener Natronseife wird am negativen Pol Natrium abgeschieden. Brester (*J. B.* 1866, 87).

Von den Kohlenwasserstoffen, welche bei der Elektrolyse der gemischten Kalisalze von *Valeriansäure und Oenanthylsäure* sich bilden, wurde Butyl-Hexyl $C^{10}H^{22} = H^9C^4.C^6H^7$ isolirt. Wurtz.

Eine wässrige Lösung von *milchs. Kali* gibt bei der elektrolytischen Zersetzung durch 4 Bunsen'sche Elemente zwischen Platinplatten am positiven Pole Kohlensäure und Aldehyd. H. Kolbe (*Ann. Pharm.* 113, 244; *J. B.* 1860, 245).

Bernsteinsäure zerfällt bei der Einwirkung des galvanischen Stroms auf die concentrirte wässrige Lösung des Natronsalzes in Aethylen, Kohlensäure und Wasserstoff:

$$C^4H^4Na^2O^4 + H^2O = C^2H^4 + 2CO^2 + Na^2O + H^2.$$

Am —Pol tritt Wasserstoff, am +Pol anfangs ein Gemenge von Aethylen und Kohlensäure, dann Aethylen und Sauerstoff, zuletzt reiner Sauerstoff auf. Kekulé (*Ann. Pharm.* 1864, **131**, 84; *J. B.* 1864, 374).

Die *Maleïnsäure* verhält sich unter dem Einfluß des galvanischen Stroms genau wie die mit ihr isomere Fumarsäure. Es entsteht Acetylen, Bernsteinsäure und auch eine kleine Menge Fumarsäure. — *Brommaleïns. Natron* liefert am +Pol hauptsächlich Kohlenoxyd neben wenig Kohlensäure entsprechend der Gleichung:

$$C^4HBrNa^2O^4 + H^2O = HBr + 4CO + Na^2O + H^2.$$

Kekulé (*Ann. Pharm.* 1864, **131**, 87; *J. B.* 1864, 389).

Fumarsäure zerfällt bei der Einwirkung des galvanischen Stroms auf die concentrirte Lösung des Natronsalzes in der Art, daß am +Pol (durch Oxydation) Acetylen und am —Pol (durch Reduction) Bernsteinsäure erzeugt wird.

$$C^4H^2Na^2O^4 + H^2O = C^2H^2 + 2CO^2 + Na^2O + H^2;$$
$$C^4H^2Na^2O^4 + H^2 = C^4H^4Na^2O^4.$$

Fumars. Natron. Bernsteins. Natron.

Das am +Pol entweichende Gas besteht, nach dem Waschen mit Kalilauge zu Anfang der Operation, aus fast reinem Acetylen; später wenn die Flüssigkeit am +Pol sauer zu werden beginnt, entwickelt sich ein Gemenge von Acetylen und Sauerstoff, zuletzt Sauerstoff allein. Kekulé (*Ann. Pharm.* 1864, **131**, 85; *J. B.* 1864, 389).

Die dreibasische *Aconitsäure* lieferte Kohlenoxyd mit wenig Acetylen vermischt. Die Kohlenstoffatome wurden alle verbrannt und statt sich zu polymerisiren ($C^3H^3 + C^3H^3 = C^6H^6$) spalteten sie sich. Berthelot.

Trichlormethylschwefligs. Kali gibt zuerst am negativen Pol keinen Wasserstoff, sondern Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure. Sind diese Säuren in größerer Menge gebildet, so entsteht am negativen Pol Wasserstoff, am positiven bilden sich Octaëder von überchlors. Kali. Diese Zersetzung folgt der Formel:

$$CCl^3SO^3K + 6O = KClO^4 + SO^3 + CO^2 + Cl^2.$$

H. Kolbe (*Ann. Pharm.* 1847, 64, 236).

Bei der Elektrolyse einer ziemlich concentrirten wässrigen Lösung von *ätherschwefels. Kali* zwischen zwei Platinpolen treten am positiven Polende Sauerstoff, Kohlensäure, Aldehyd und Schwefelsäure, am negativen Polende reines Wasserstoffgas und Kali auf. Guthrie (*Ann. Pharm.* 99, 64; *J. B.* 1853, 573). — Hittorf fand an der positiven Elektrode nach Abzug der dem Kali im Salz entsprechenden Schwefelsäure noch 2 Aeq. Schwefelsäure zuviel und gibt demnach die elektrolytischen Bestandtheile $K^2 + [(C^2H^5)^2O,SO^3 + SO^3 + O]$.

Bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung von *amylätherschwefels. Kali* zwischen zwei Platinplatten wurde die Flüssigkeit am negativen Polende unter Entwicklung von reinem Wasserstoffgas alkalisch, die Flüssigkeit am positiven Polende enthielt freie Schwefelsäure und hier entwickelte sich Sauerstoff und der Geruch nach Valeriansäure war bemerkbar. Guthrie (*Ann. Pharm.* 99, 64; *J. B.* 1856, 573).

Eine Lösung von *amylätherphosphors. Kali* gab bei der Elektrolyse zwischen Platinplatten am negativen Polende reinen Wasserstoff, am positiven Polende Sauerstoff und Kohlensäure und hier roch die Flüssigkeit nach Valeriansäure oder Buttersäure. Demnach scheidet sich hier wie bei den ätherschwefels. Salzen (siehe die vorstehenden Artikel) keine kohlenstoffhaltige Substanz neben dem Kali am negativen Polende ab, und das Kali allein ist als elektronegativer Bestandtheil dieser Salze zu betrachten. Guthrie (*Ann. Pharm.* 99, 64; *J. B.* 1856, 573).

Wässrige *Phtalsäure* leitet den Strom schlecht; am +Pol entwickelt sich reines Sauerstoffgas.

Das *phtals. Kali* wird leicht zersetzt. Am —Pol entwickelt sich nur Wasserstoff, während der Zelleninhalt alkalisch wird; am +Pol scheidet sich Phtalsäure ab und wird nur eine geringe Menge derselben zu Kohlensäure und Kohlenoxyd oxydirt, die mit dem Sauerstoff entweichen. E. Bourgoin (*Ann. chim. phys.* [4] 22, 361; *J. B.* 1871, 631).

Zimmts. Natron liefert (neben Zimmtsäure, Natron, Sauerstoff und Wasserstoff) Kohlensäure und Benzoylwasserstoff. Brester (*J. B.* 1866, 87).

Die Lösung der freien *Camphersäure* leitet den elektrischen Strom schlecht; die schwache Gasentwicklung liefert am positiven Pol nur Sauerstoff, am negativen Wasserstoff. Die Säure concentrirt sich dabei am positiven Pol und scheidet sich zuletzt krystallinisch ab.

Das neutrale *camphers. Kali* entwickelt nur wenig Gas; am positiven Pol wird die Lösung stark sauer und es scheidet sich etwas Sauerstoffgas nebst Kohlensäure und namentlich Kohlenoxyd ab; am negativen Pol sammelt sich das Alkali und Wasserstoffgas entweicht. Bei überschüssigem Alkali wirkt der Strom in gleicher Weise, aber viel kräftiger ein. E. Bourgoin (*J. pharm.* [4] 8, 169; *J. B.* 1868, 570).

Leitet man einen Strom von *Kohlensäure* in die mit Wasser gefüllte poröse Zelle einer Grove'schen oder Bunsen'schen Säule, so bildet sich Ameisensäure, reichlicher bei nicht amalgamirtem Zink. E. Royer (*Compt. rend.* 70, 731; *J. B.* 1870, 633).

Auf *Schwefelkohlenstoff* brachte der Strom von 800 Bunsen'schen Elementen keine Wirkung hervor. Lapschin und Tichanowitsch (*Petersb. Akad. Bull.* 4, 81; *J. B.* 1861, 51).

Auf *Terpentinöl* brachte der Strom von 800 Bunsen'schen Elementen keine Wirkung hervor. Lapschin und Tichanowitsch (*Petersb. Akad. Bull.* 4, 81; *J. B.* 1861, 51).

Wasserfreier Alkohol erlitt durch den Strom von 950 Bunsen'schen Elementen auch bei sehr genäherten Elektroden keine Einwirkung, und als bei längerer Dauer des Versuchs etwas Feuchtigkeit aus der Luft angezogen worden war, eine kaum merkliche. Auf 98-grädigen Weingeist wirkte der Strom von 100 Elementen energisch ein. Lapschin und Tichanowitsch (*Petersb. Akad. Bull.* 4, 81; *J. B.* 1861, 50).

Auf *Aether* wirkte der Strom von 900 Bunsen'schen Elementen nicht merklich ein. Lapschin und Tichanowitsch (*Petersb. Akad. Bull.* 4, 81; *J. B.* 1861, 50).

Bei der Elektrolyse des *Glycerins* bildet sich neben einem flüchtigen aldehydähnlichen Stoff auch ein nicht flüchtiger Körper, welcher wie ersterer Kupfer-, Silber- und Goldlösung reducirt. G. Werther (*J. pr. Chem.* 88, 151; *J. B.* 1863, 502). — Die reducirend wirkende Substanz ist nicht gährungsfähig und entsteht auch durch Behandeln von Glycerin mit Oxydationsmitteln wie Chromsäure. Kirchner und Meissner (*Chem. Centr.* 1863, 837; *J. B.* 1863, 502).

Bei einer *Rohrzuckerlösung* von 1·13 spec. Gew. nähert sich das Verhältniß des entwickelten Sauerstoffs und Wasserstoffs mit wachsender Stromstärke dem normalen, Kohlensäure tritt erst nach einiger Dauer der Elektrolyse auf. Die Lösung erhält dabei saure Reaction und kräftig reducirende Eigenschaften. Die Säure, welche weder Ameisensäure noch Essigsäure ist, wird bei längerem Elektrolysiren wieder zersetzt. Besteht der positive Pol aus Eisendraht, so umgibt er sich ohne Gasentwicklung mit einer grünlichen flockigen Substanz, dem Eisenoxydulsalz einer organischen Säure; Kupferdraht als positiver Pol bedeckt sich mit einer grünlichblauen, Zinkdraht mit einer weißen Verbindung.

In wässrigen Lösungen von *Stärkmehl*, arabischem *Gummi* und *Dextrin* überzieht sich der positive Pol, wenn er aus Eisen besteht, ebenfalls mit einem grünlichen Eisenoxydulsalz. Bei Luftzutritt wird dieses unter Abscheidung von Eisenoxyd zersetzt, worauf die Lösung gegen weins. Kupferoxyd-Kali das Verhalten der Glucose zeigt. Bei Anwendung von Platinelektroden erfährt die Stärkmehllösung diese Veränderung nicht. Brester (*J. B.* 1866, 88).

Collodion leitet den Strom von 8 Bunsen'schen Elementen sehr schwach und nur wenn die Pole fast bis zur Berührung genähert sind. Am negativen Pol findet dann geringe Gasentwicklung statt, der positive bedeckt sich mit einer gallertartigen farblosen Substanz, die im getrockneten Zustand entzündet verpufft. Brester (*J. B.* 1866, 88).

In Wasser *gelöstes Salicin* wird unter Anwendung von 400 Bunsen'schen Elementen zuerst zu Traubenzucker und Saligenin gespalten, letzteres dann unter Zersetzung des Wassers zu salicyliger Säure und diese nachher zu Salicylsäure oxydirt. Lapschin und Tichanowitsch (*Petersb. Akad. Bull.* 4, 81; *J. B.* 1861, 50).

In einer *wässrigen Lösung von Pikrotoxin* wurde durch einen Strom von 950 Bunsen'schen Elementen nur Zersetzung des Wassers hervorgebracht. Lapschin und Tichanowitsch (*Petersb. Akad. Bull.* 4, 81; *J. B.* 1861, 50).

Aus Versuchen über *Elektrolyse der Sulfate der Alkaloïde* Atropin, Brucin, Strychnin, Codeïn, Chinin zieht Bourgoin (*Bull. soc. chim.* [2] 12, 438; *J. B.* 1869, 152) die Schlüsse: 1) daß dieselben wie die Ammoniaksalze zersetzt werden; 2) daß in saurer, schwieriger in neutraler Lösung am positiven Pole Färbungen entstehen, wie man sie direct durch Salpetersäure erhält, woraus die Unabhängigkeit der letzteren von irgend welcher nitrirten Verbindung folge; 3) daß das am positiven Pole sich entwickelnde Gas nicht allein Sauerstoff einschließe, sondern auch Kohlensäure und Kohlenoxyd, manchmal zu gleichen Volumen; 4) daß unabhängig von diesen Gasen sich verschiedene Producte bilden, namentlich zusammengesetzte Ammoniake, welche aus der Spaltung der Alkaloïde unter dem Einfluß des Sauerstoffs sich bilden, welch' letzterer eine allmähliche Verbrennung bewirke, die um so energischer auftrete, je mehr die Lösung sauer sei.

Versuche, vermittelst eines Quecksilbertropfens auf befeuchtetem *Morphin* und *Cinchonin* beim Hindurchleiten des Stromes die hypothetischen Radikale (Morphinium u. s. f.) zu erhalten, gaben Brande (*Pogg.* 1831, 22, 308) nur negative Resultate. Ebenso schied sich beim Elektrolysiren der Lösungen von *schwefels. Morphin*, *Chinin* und *Cinchonin* zwischen Platinplatten nur das schwerlösliche Alkaloïd an der negativen Elektrode ab. — Ebenso verhält sich *schwefels. Strychnin* und *Brucin*. Neben dem Alkaloïd erscheint Wasserstoff.

Eine alkalische Lösung von *Eiweiß* gibt am +Pol ein Häutchen von unlöslichem Albumin; das Alkali tritt am negativen Pol auf. Aus einer sauren Lösung wird das Eiweiß, jedoch langsamer und als diffuse Trübung, am negativen Pole, die Säure am positiven Pole ausgeschieden. Es darf aber zum Gelingen des Versuchs weder Säure noch Alkali in der Lösung vorwalten. Das Eiweiß wird dann noch aus Lösungen gefällt, in welchen dasselbe durch Kochen oder mittels Salpetersäure nicht mehr nachweisbar ist. In unverdünntem Hühnereiweiß bedeckt sich der positive Pol rasch mit einer dicken weißen Schicht, bei hinreichend langer Einwirkung scheidet sich aber an dem positiven Pol auch gallertartiges Alkalialbuminat ab, welches letztere in einer verdünnten Eiweißlösung sich nicht bildet. In verdünntem oder unverdünntem klarem Blutserum erfolgt erst dann eine Ausscheidung von Eiweiß am positiven Pol, wenn die alkalische Reaction des Serums weggenommen wird. Aus einer 0·25 Proc. Albuminkali enthaltenden Lösung erfolgt die Albuminausscheidung noch momentan am positiven Pol auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von schwefels., sal-

peters., phosphors. Alkali oder Chlornatrium; kohlens. und ätzende Alkalien verhindern oder verzögern dieselbe. GOLDING BIRD (*J. pr. Chem.* 1837, 10, 310); WITTICH (*J. pr. Chem.* 73, 18; *J. B.* 1858, 541).

Eine Mischung von *Aceton und Wasser* lieferte bei der Elektrolyse Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure. FRIEDEL.

Alkohol mit 1 Proc. *Schwefelsäure* oder *Kali* gab mit 10 BUNSEN'schen Elementen Wasserstoff am —Pol und Aldehyd am + Pol. P. JAILLARD.

Die Elektrolyse einer Mischung von 2 Volumen *Alkohol* und 1 Volum *Salzsäure* gab durch Oxydation Aldehyd, dann Essigsäure, endlich Chloressigsäure. RICHE.

Eine Mischung von *Alkohol und Salpetersäure* gab bei der Elektrolyse Aldehyd, Essigäther, Ammoniak und zusammengesetzte Ammoniake. D'ALMEIDA und DEHÉRAIN.

Beziehungen der Elektrolyse zu verschiedenen chemischen Vorgängen.

Viele chemische Vorgänge werden durch elektrolytische Einwirkungen bedingt oder modificirt. Die nächstfolgende Beschreibung solcher ist eine meist wörtliche Wiedergabe der Zusammenstellung von G. WIEDEMANN (*Die Lehre vom Galvanismus* 1874, 2. Aufl., 593 bis 607). Die hierher gehörigen sogenannten Elektrocapillarwirkungen sind in einem sich anschließenden besonderen Kapitel ausführlicher behandelt.

Stellt man eine Platte von rohem käuflichem Zink einer Kupferplatte in verdünnter Schwefelsäure gegenüber, so löst sich die erstere unter Wasserstoffentwicklung schon für sich in der Säure auf. Durch den stattfindenden elektrolytischen Process bei Verbindung beider Platten kann die Auflösung wesentlich beschleunigt werden, namentlich wenn die Zinkplatte aus ziemlich reinem Metall (siehe S. 707) besteht und daher nur wenig von der Säure angegriffen wird. Ist die Oberfläche des Zinks nicht groß im Verhältniß zur Oberfläche des Kupfers, so kann sich der elektrolytisch entwickelte ozonisirte Sauerstoff mit dem am Zink entweichenden Wasserstoff verbinden und sich so das Zink ohne Wasserstoffentwicklung auflösen. Es erscheint dann nur der Wasserstoff am Kupfer allein und das chemische Verhalten der Kupfer- und Zinkplatte in dem sauren Wasser ist scheinbar umgekehrt. HENRICI (*Pogg.* 1850, 79, 571; vergl. auch 1843, 58, 381).

Auch in den Elementen mit zwei Flüssigkeiten, die durch eine poröse Wand von einander getrennt sind, treten ähnliche elektrolytische Erscheinungen auf. In der GROVE'schen, BUNSEN'schen, DANIELL'schen Kette (siehe S. 679) z. B. wird gegen 1 Mol. im Voltameter zersetzten Wassers zugleich 1 Atom Zink gelöst, indem sich aus der dasselbe umgebenden Säure SO^3 + O abscheidet (siehe S. 694). Aus den das negative Metall, Platin oder Kohle oder Kupfer umgebenden Flüssigkeiten, z. B. Salpetersäure oder schwefels. Kupferoxyd, scheidet sich auf jenen Metallen Wasserstoff ab, der aber sogleich oxydirt wird, oder metallisches Kupfer. An der Grenzfläche der Lösungen begegnet sich der aus der verdünnten Säure abgeschiedene Wasserstoff mit dem aus der Salpetersäure austretenden N^2O^5 + O oder dem aus dem Kupfervitriol kommenden SO^3 + O und verbindet sich mit diesem zu Salpetersäurehydrat und Schwefelsäurehydrat. — Zugleich wird durch den Proceß der elektrischen Endosmose beständig Flüssigkeit in der Richtung des positiven Stromes von der die Zinkplatte umgebenden Schwefelsäure zu der das negative Metall umgebenden Flüssigkeit durch die Thonwand geführt. Durch diesen Vorgang steigt allmählich das Niveau der Flüssigkeit an dem elektronegativen Metall. Die Ueberführung ist hier nur gering, da die verdünnte Säure sehr gut leitet. Bei Anwendung von Koch-

salz- oder Zinkvitriollösung an Stelle der letzteren tritt sie stärker hervor. Sie zeigt sich daher namentlich bei den mit Säure geladenen Elementen, wenn dieselben schon längere Zeit im Gebrauch waren und so schon ein großer Theil der Säure zur Bildung von Zinkvitriol verwendet ist.

Durch diese *elektrisch-endosmotische* Fortführung der Lösungen wird zugleich die Ueberführung der an der Grenzfläche derselben gebildeten Stoffe sowie die gewöhnliche endosmotische Bewegung der Flüssigkeit am elektronegativen Metall zu der das Zink umgebenden Lösung bis zu einem gewissen Grade gehindert.

Aehnliche elektrolytische Vorgänge in den Elementen selbst treten sehr häufig in Thätigkeit. Ein Gemenge von *Zink-* und *Kupferfeilen* entwickelt in *Wasser Wasserstoffgas,* da sich durch Berührung der Feilspäne eine Reihe kleiner galvanischer Elemente bildet, deren Ströme das Wasser zersetzen. Wilson (*Gilb.* 1803, 14, 238).

Zink oxydirt sich viel leichter an der Luft oder in Wasser *in Berührung mit einem elektronegativen Metall,* z. B. Kupfer als für sich, da auch hier durch das Wasser oder die hygroskopische Feuchtigkeit zwischen den Metallen Ströme entstehen, welche an dem Zink den Sauerstoff des Wassers abscheiden. Diese chemische Wirkung des galvanischen Stroms wurde schon 1780 beobachtet von Asch (Alex. v. Humboldt's *gereizte Muskelfaser* 1, 472; Priestley, *Versuche* 1780, 119; Fabroni, *Gilb.* 4, 428; Ritter, *Gilb.* 1799, 2, 81).

Umgekehrt wird ein schwer oxydirbares *Metall* (Kupfer) bei Berührung mit Wasser und Luft viel *schwerer oxydirt,* wenn es mit einem leichter oxydirbaren elektropositiven (Zink) in Contact ist, als für sich, da durch die entstehenden Ströme stets Wasserstoff auf seiner Oberfläche abgeschieden wird. Reinhold (*Gilb.* 1802, 10, 309).

Schon zwischen den verschiedenen Stellen *ein und desselben Metalls* und einer darauf befindlichen *Feuchtigkeitsschicht* können Ströme entstehen, die elektrolytisch wirken. Legt man z. B. auf eine polirte *Zink*platte befeuchtetes Curcumapapier oder blaues Lackmuspapier, so bilden sich auf ersterem rothbraune und auf letzterem rothe Flecke. Rothes Lackmuspapier wird an den der Röthung des Curcumapapiers entsprechenden Stellen bläulich. Unter den rothen Flecken des Curcumapapiers sowie den nicht veränderten Stellen des blauen Lackmuspapiers bleibt die Zinkplatte blank; unter den nicht veränderten Stellen des Curcumapapiers, sowie den rothen Stellen des Lackmuspapiers ist sie dagegen oxydirt und angelaufen. Jäger (*Gilb.* 1802, 11, 288); Berzelius (*Gilb.* 1807, 27, 316). — Eine dünne Schicht Lackmustinctur zeigt auf einer polirten Zink- oder Eisenplatte dunkle Punkte, um die beim Zink rothe, durch abgeschiedene Säure, beim Eisen braungelbe, durch Eisenoxyhydrat entstehende Ringe sich bilden. Mitunter vereinen sich die Grenzen der gefärbten Ringe zu unregelmäßigen Linien. — Der Grund hierfür liegt in der Unreinheit der Metalle. Sie enthalten stets Kohletheilchen und kleine Pünktchen von heterogenen, meist elektronegativen Stoffen beigemengt, in ungleicher Vertheilung. Beim Bedecken ihrer Oberfläche mit Lackmus oder Curcuma entstehen Ströme zwischen jenen Pünktchen und der übrigen Masse des Zinks oder Eisens, durch welche an jenen die Alkalien, an dieser der Sauerstoff und die Säuren der in den Pflanzensäften enthaltenen Salze abgeschieden werden. — Ganz dieselben Erscheinungen würde man erhalten, wenn man einzelne Stäubchen von Gold, Graphit, Platin auf eine Zink- oder Eisenplatte legte und nun ein befeuchtetes Curcuma- oder Lackmuspapier auf ihrer Oberfläche ausbreitete. — Ganz analog gibt Lackmuspapier, welches mit gesättigter Kochsalzlösung benetzt ist, auf Zinnplatten ebenfalls rothe Flecke. Auf Kupferplatten geschieht dies nur zuweilen, auf Bleiplatten aber nicht. Auf Zinkplatten gibt solches Papier weniger deutliche Flecke, als gewöhnliches Lackmuspapier; kochsalzhaltige Lackmuslösung aber keine Flecke.

Von dieser Ungleichheit der Oberfläche kann es herrühren, daß polirtes *Eisen* an der Luft häufig vorzüglich an bestimmten Stellen *rostet* und in lufthaltigem Wasser besonders an diesen Stellen angegriffen wird; indem an denselben wahrscheinlich mehr elektronegative Theilchen in das Eisen eingesprengt sind, als anderswo, und sich vorzüglich in ihrer Umgebung aus der auf dem Eisen condensirten Luftfeuchtigkeit oder dem Wasser, in welches dasselbe eingesenkt ist, Sauerstoff abscheidet.

Aus denselben Gründen erklärt sich, weßhalb käufliches *Zink in verdünnter Schwefelsäure* (1 Thl. auf 9 Thl. Wasser) sich unter starker Gasentwicklung auflöst

während chemisch reines, auf galvanoplastischem Wege dargestelltes, in der Säure *unlöslich* ist, DE LA RIVE (*Pogg.* 1830, 19, 221). Auch hier entstehen dann zwischen dem Zink und den beigemengten Stoffen galvanische Ströme, wie wenn man das Zink mit Kupfer in Berührung gebracht hätte. An den fremden Metallen, welche meist elektronegativer sind als das Zink, entwickelt sich dann der Wasserstoff, an dem Zink der Sauerstoff, der es zu Zinkoxyd oxydirt, welches sich in der Säure löst. Somit ist die Wasserstoffentwicklung aus saurem Wasser eigentlich ein galvanischer Proceß. Um hierbei die möglichst starke Wasserstoffentwicklung zu bewirken, muß die verdünnte Schwefelsäure zwischen 25 bis 40 Procent Schwefelsäurehydrat enthalten, also den entstehenden galvanischen Strömen möglichst geringen Widerstand darbieten.

Amalgamirt man das *Zink* auf seiner Oberfläche mit Quecksilber, so löst sich ein Theil des Zinks in letzterem auf und beim Abreiben mit einem Tuch werden die fremden Metalle auf seiner Oberfläche entfernt. Man hat dann nur eine ganz homogene Oberfläche von in Quecksilber gelöstem Zink, auf der keine Ströme entstehen können, welche die Auflösung des Zinks bedingen. FARADAY (*Exp. Res. Ser.* 1834, 8, §. 1000). Es ist dies der wahrscheinliche Grund, weßhalb sich amalgamirtes Zink nicht in verdünnter Schwefelsäure löst. Will man solches Zink dennoch auflösen, und z. B. zur Wasserstoffentwicklung benutzen, so braucht man nur zu demselben Kupferfeile hinzuzulegen, wo dann durch die zwischen den heterogenen Metallen entstehenden Ströme der Wasserstoff des Wassers am Kupfer entweicht.

Eine Erscheinung, welche sich an die betrachteten anschließt, ist die *Fällung einzelner Metalle aus den Lösungen ihrer Salze durch andere Metalle.* Senkt man z. B. einen Eisenstab in eine Kupferlösung, so bewirken die zwischen den nicht heterogenen Stellen des Eisens entstehenden galvanischen Ströme eine Fällung des Kupfers auf demselben. Da letzteres in der Lösung elektronegativ gegen Eisen ist, bilden sich neue Ströme, die durch die Lösung von Eisen zu dem gefällten Kupfer gehen und auf letzterem stets von Neuem Kupfer präcipitiren. Zugleich löst sich eine der niedergeschlagenen Kupfermenge äquivalente Menge des elektropositiven Metalles, Eisen, auf. — In ganz ähnlicher Weise beobachtete D'ARCET (in BECQUEREL und E. BECQUEREL, *Traité* II., 1855, 83) zufällig, daß ein neben einer mit Lösung von schwefels. Silberoxyd gefüllten Flasche liegender Stahlstab sich nach und nach völlig in einen gleichgestalteten Stab von reinem Silber umgewandelt hatte, indem durch einen Sprung in der Flasche ganz allmählich die Silberlösung zu dem Stab hingeflossen war und sich an demselben zersetzt hatte.

Ist aber das in der Lösung befindliche Metall elektropositiver als das hineingesenkte, so würde, selbst wenn sich im ersten Moment durch die Ungleichheit der Oberfläche des letzteren ein kleiner Theil von demselben präcipitirt hätte, dieser doch gleich darauf durch die Ausscheidung des elektronegativen Bestandtheiles der Lösung an demselben wieder gelöst werden. Nach den früher angegebenen Spannungsreihen (s. S. 675, 677) kann man leicht bestimmen, welche Metalle durch andere aus ihren Lösungen gefällt werden. — Legirungen von Metallen verhalten sich den Metallen ganz analog. So fällt Messing z. B. Quecksilber- und Silbersalze nicht, wohl aber Kupfersalze; 12löthiges Silber reducirt noch Quecksilber. Aehnlich verhält sich auch z. B. Phosphor, der Kupfer aus seinen Lösungen reducirt u. s. f.

Sehr *wesentlich ist hierbei der elektronegative Bestandtheil* des Salzes in der Lösung, da mit Aenderung desselben die Stellung der Metalle in der Spannungsreihe sich ändert. So fällt Silber wohl Gold aus einer neutralen Lösung von Chlorgold, sehr schlecht aber aus einer Lösung von Gold in Cyankalium. Ebenso fällt auch Kupfer das Quecksilber nicht aus der Lösung des schwefels. und salpeters. Salzes, wohl aber aus der der Chloride. MAGNUS (*Pogg.* 1857, 102, 15). Auch sehr schwer lösliche Salze, z. B. Chlorsilber, in Wasser suspendirt, oder sogar ganz trocken und in geschmolzenen und nachher erstarrten Stücken, werden bei der Berührung mit Metallen (Eisen, Zink) reducirt. Es lösen sich in dem Wasser, in welchem das Salz suspendirt ist, oder in der auf dem geschmolzenen Salze aus der Luft niedergeschlagenen Feuchtigkeit nach und nach sehr geringe Mengen des Salzes auf, welche reducirt werden. In ganz trockner Luft hört selbstverständlich diese Reduction auf. — Trocknes salpeters. Silberoxyd wird gleichfalls durch Zink, Cadmium, Zinn, Kupfer reducirt.

Die *Reduction der Metalle* kann dadurch *verhindert* werden, daß die Stoffe, welche durch die Verbindung des positiven Metalls mit dem elektronegativen Bestandtheil des gelösten Salzes gebildet werden, in dem Lösungsmittel unlöslich sind, und so das positive Metall mit einer undurchdringlichen Hülle bedecken. — So wird Kupfer durch Eisen aus fast allen Kupfersalzen gefällt, nur nicht aus Kupferammoniak, da sich hier das in Ammoniak unlösliche Eisenoxyd (Oxydul) bildet. — Auch wenn die Oberfläche des elektropositiven Metalls durch die Einwirkung des auf ihr abgeschiedenen elektronegativen Bestandtheiles des gelösten Salzes sich mit einem Stoff bedeckt, welcher eine andere Stellung in der Spannungsreihe einnimmt, als das Metall selbst, kann die Ausfällung des in der Lösung befindlichen Metalles gehindert werden. Solche Eigenthümlichkeiten treten z. B. bei der Fällung der concentrirteren Lösungen des salpeters. Silberoxydes durch Eisen auf, welch letzteres passiv wird (siehe S. 680).

Sind die Lösungen *concentrirt*, oder werden sie *erwärmt*, so geht die *Reduction* meist *schneller* vor sich, weil dann die Leitungsfähigkeit der Lösungen bedeutender ist. Nur in einzelnen Fällen, wie z. B. bei dem Einsenken eines Eisenstabes in eine concentrirte Lösung von salpeters. Silberoxyd, wird die Fällung durch die Concentration der Lösung verzögert oder verhindert, da sich in diesem speciellen Falle an dem Eisen der elektronegative Bestandtheil der Lösung $N^2O^5 + O$ in grösserer Dichtigkeit ansammelt und zur Bildung einer stark elektronegativen, das Eisen passivirenden (siehe S. 680) Hülle Veranlassung gibt, was in verdünnteren Lösungen nicht stattfindet.

Sind die Lösungen sauer, so leiten sie besser, und es wird zugleich mit dem Metall des Salzes Wasserstoff abgeschieden, der secundär eine neue Menge des Metalles fällen kann und die Bildung einer undurchdringlichen Schicht desselben auf dem fällenden Metall hindert. Hierdurch wird die Fällung meist befördert. Alkoholische Lösungen leiten den Strom viel schlechter als wässerige und bedingen leicht ein Niederfallen der neugebildeten Verbindungen. Deßhalb werden sie meist schwerer reducirt, als die wässerigen Lösungen.

Steht das fällende und gefällte Metall ziemlich weit in der Spannungsreihe auseinander, und verdünnt sich in Folge der elektrolytischen Processe die Lösung in der Nähe des gefällten elektronegativen Metalls, oder wird sie sauer, indem sich nicht die ganze an dem elektropositiven Metall abgeschiedene Menge der Säure des Salzes mit demselben verbindet, so kann dann durch die zwischen den Metallen entstehenden Ströme Wasser zersetzt und eine Wasserstoffentwicklung beobachtet werden. Despretz (*Gilb.* 1822, 72, 308). Hat sich ferner eine große Menge des elektropositiven fällenden Metalles A gelöst, ist dagegen ein Theil des gelösten Salzes b durch Fällung seines Metalles B zersetzt, so enthält die Lösung einen Ueberschuß des aus dem fällenden Metall gebildeten Salzes a. — Dann können auch durch die zwischen den Metallen A und B statthabenden Ströme *Legirungen abgeschieden* werden. In verdünnten und neutralen Lösungen geht dieser Proceß leichter vor sich, als in concentrirten und sauren Lösungen. So sind bei der Fällung von Silberlösungen durch Kupfer die ersten Antheile des gefällten Silbers chemisch rein, die folgenden kupferhaltig. Ebenso verhält es sich bei der Fällung der Silberlösungen durch Zinn, Zink, Blei, Cadmium, Antimon.

In einzelnen Fällen kann auch das gefällte Metall secundär auf die Lösung chemisch einwirken. Wird z. B. Kupfer aus einer Lösung von Kupferchlorid gefällt, so kann sich Kupferchlorür bilden, welches später wieder reducirt wird. — In anderen Fällen kann auch, wenn das in Lösung befindliche Salz eine leicht reducirbare Säure enthält, letztere gleichzeitig mit dem abgeschiedenen Metall reducirt werden, so die Säure des in Wasser suspendirten arsenigs. und arsens. oder chroms. Silberoxydes. — Ebenso können die übrigen bei den elektrolytischen Processen beobachteten secundären Vorgänge auch hier bei der Metallfällung eintreten.

Vorstehend sind die hauptsächlichsten physikalischen Einflüsse bezeichnet, welche die Fällung eines Metalls durch ein anderes bedingen. Weitere specielle Versuche über diesen Gegenstand finden sich außer in den citirten Abhandlungen noch von Fischer (*Gilb.* 1822, 72, 289; *Pogg.* 1825, 4, 291; 6, 43; 1826, 8, 488; 9, 255; 1827, 10, 603; 1828, 12, 499; 1829, 16, 124); Zimmermann (*Schw.* 5, 337); Bucholz (*Gehl.* 7, 736); Sylvester (*Gilb.* 1807, 25, 454); Rose (*Grotthuß' phys. chem. Forschungen* 1820, 139).

Die Verhältnisse der Fällung der Metalle aus ihren Salzlösungen durch andere Metalle sind von Fischer (*Verhältniß der chemischen Verwandtschaft zur galvanischen Elektricität* 1830) durch nachstehende Tabelle dargestellt worden. Dieselbe gilt für die meisten der gebräuchlichsten Salze. In der oberen Horizontalreihe sind die reducirbaren, in der vorderen Verticalreihe die reducirenden Metalle mit ihren chemischen Zeichen verzeichnet. Ein + Zeichen gibt an, daß die Reduction erfolgt; ein — Zeichen das Gegentheil.

	Au	Os	Ir	Pt	Pd	Rh	Ag	Te	Hg	As	Sb	Cu	Bi	Pb	Sn	Ni	Fe	Cd
Zn	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	+	+
Cd	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	+	—
Fe	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—
Sn	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—
Pb	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—
Co	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	+	—	—	—
Cu	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—
Bi	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—
Mn	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ni	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sb	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—
As	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Hg	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ur	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Te	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ag	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Pd	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Tl*)	+	—	—	—	—	—	+	—	+	—	—	+	—	+	—	—	—	—

*) W. C. Reid (*News* 12, 242; *J. B.* 1865, 243).

Meist scheiden sich die Metalle in *lockeren*, *pulverförmigen* oder *krystallinischen* Massen aus. Nur in einzelnen Fällen, wenn die Lösungen sehr verdünnt sind und die Abscheidung sehr langsam erfolgt, bilden dieselben *cohärentere* Stücke, so z. B. bei der angeführten von d'Arcet beobachteten Reduction des Silbers durch Eisen (siehe S. 707). Dagegen bildet das Kupfer auf einem in verdünnter Kupfervitriollösung gesenkten Eisenstabe einen leicht abzuwischenden pulverförmigen Ueberzug. In anderen Fällen bilden die abgeschiedenen Metalle schön geformte Krystallblättchen, welche sich baumartig aneinander legen. Wenn die Lösungen verdünnt sind, und deßhalb schlecht leiten, daher die Fällung langsam vor sich geht, werden die Krystalle am schönsten und regelmäßigsten.

Am besten beobachtet man diese sogenannten *Metallvegetationen* bei der Fällung einer Lösung von essigs. Bleioxyd durch Zink. Steckt man durch den Kork einer Flasche, welche eine Lösung von 1 Thl. Bleizucker in 32 Thl. Wasser (Witting und Bischoff [*Gilb.* 1822, 74, 424]) enthält, einen Zinkstab in die Lösung, so setzen sich an diesem zuerst kleine, schwarzgraue Kryställchen ab, aus denen blätterförmige Krystalle von Blei hervorwachsen, an welche in Folge der zwischen ihnen und dem Zink stattfindenden Ströme immer neue glänzende Krystallblättchen sich anlegen. — So wächst allmählich ein vollständiger Baum, der sogenannte *Bleibaum* oder Saturnsbaum von Bleiblättchen durch die Lösung hindurch. Dabei setzen sich die neugebildeten Blättchen stets an die schon gebildeten an, so daß keine neuen Zweige des Baumes von dem Zinkstab auswachsen und sich zwischen die älteren legen. Dies kommt daher, daß die zwischen dem Zink und dem angesetzten Bleiblättchen auftretenden galvanischen Ströme hauptsächlich in den concentrirten Theilen der Lösung fließen, wo sie also noch nicht durch Absatz von Blei erschöpft ist. — Lösungen von basisch essigs. Bleioxyd geben keinen schönen Bleibaum, [van Mons

(*Gilb.* 1822, 72, 310)], da in ihnen zugleich Bleioxyd niederfällt, und so der Bleiniederschlag körnig wird.

Lösungen von Silber geben einen ähnlichen Baum, den sogenannten *Dianenbaum*. Bei Anwendung verdünnter Lösungen tritt eine eigenthümliche Bildung von schwarzem Silber ein. — Zinnlösungen geben entsprechend eine mit dem Namen des Arbor jovis bezeichnete Metallvegetation.

Daß bei Verbindung eines elektropositiven Metalles mit einem elektronegativen in einer Lösung eines Salzes eine Fällung seines Metalles auf dem elektronegativen Metall stattfindet, folgt aus der Betrachtung der dabei entstehenden Ströme von selbst. So fällt z. B. bei Verbindung von einem Zink- und Kupferblech in Kupfervitriollösung auf dem Kupferblech Kupfer nieder. Besteht hierbei das elektropositive Metall aus demselben Stoff, wie das Metall der Lösung, so scheidet sich auf dem elektronegativen Metall eine dünne Schicht des letzteren aus und der Strom hört auf; die Fällung findet nicht weiter statt. Deßhalb fällt z. B. ein mit einem Silberblech verbundenes Kupferblech aus einer Kupfervitriol-Lösung kein Kupfer aus u. s. f.

Auch ein Metalldraht, welcher in *zwei verschiedene oder verschieden concentrirte einander berührende Lösungen* eintaucht, kann durch die dabei entstehenden Ströme das Metall der einen oder anderen Lösung reduciren. Einige interessante Versuche dieser Art sind folgende: Bucholz (*Gehl.* 1808, 5, 127) goß auf eine Lösung z. B. von salpeters. Kupferoxyd oder Silberoxyd, von Chlorzink oder essigs. Bleioxyd, Wasser mit der Vorsicht, daß dasselbe sich mit der Salzlösung nicht mischte. Ein Kupfer-, Silber-, Zink- oder Bleidraht wurde vertical durch das Wasser bis in die Salzlösung gesenkt. Dabei entstand ein Strom, der von dem im Wasser befindlichen Theil des Drahtes durch das Wasser und die Lösung zu dem in dieser befindlichen Ende des Drahtes strömte, und durch den auf dem Draht die entsprechenden Metalle gefällt wurden. Der Versuch gelingt auch schon, wenn das Wasser oberhalb gleichfalls Salz enthält, aber viel weniger als die untere Lösung. Ist das Wasser sauer, so nimmt die Intensität der Ströme zu, und die Reduction der Metalle geht schneller vor sich. Ist dagegen die Salzlösung sauer, so gelingt der Versuch nicht, da jetzt das in ihr befindliche Ende des Drahtes sich positiver verhält als das in dem Wasser. — Kupferchlorid, Eisenchlorid und Eisenvitriol werden auf diese Art nicht reducirt. — Nach Grotthuss (*phys. chem. Forsch.* 1830, 131) scheidet sich aus demselben Grunde an einem Kupferdraht, der in eine in einem engen Reagirglase über concentrirte Lösung von salpeters. Kupferoxyd gegossene verdünnte Lösung von salpeters. Silberoxyd gesenkt wird, in der Silberlösung Silber in dendritischen Krystallen aus, welche allmählich zur Grenze beider Lösungen herabsteigen, wo nun in der Kupferlösung sich rothe warzige Massen von Kupfer auf den weißen Silbernadeln ansetzen. Bei Anwendung eines Zinkdrahts geschah dieser Absatz des Kupfers schneller. —

Auf denselben Bedingungen beruht die *Beschleunigung* oder *Verlangsamung der Lösung einzelner Metalle* in verdünnten Säuren bei Zusatz von geringen Mengen anderer Stoffe. So wird die Schnelligkeit der Lösung des Zinks in verdünnter Schwefelsäure bei Zusatz weniger Tropfen von schwefels. Silberoxyd, Kupferoxyd, Platinchlorid auf das 2-, 4-fache, 45-fache und fast 100-fache gesteigert. Ja durch Zusatz von Platinchlorid löst sich Zink schon in reinem Wasser, Glaubersalz- und Kochsalzlösung u. s. f. — Auch beim Eisen wird die Auflösung in verdünnter Schwefelsäure durch Zusatz von Kupfervitriol, schwefels. Silberoxyd und Platinchlorid beschleunigt, durch Zusatz von arseniger Säure, Brechweinstein verzögert. Zinn löst sich in Salzsäure mit Platinchlorid etwa 16 mal schneller, als in reiner Salzsäure. Auch Blei löst sich in Salzsäure bei Zusatz von Platinchlorid; ebenso Kupfer, und bei höheren Temperaturen auch Antimon. Millon (*Compt. rend.* 1845, 21, 37).

Diese Erscheinungen beruhen darauf, daß sich durch die Ströme zwischen den nicht homogenen Stellen des zu lösenden Metalls A das Metall B des zugesetzten Salzes niederschlägt. Ist dieses elektronegativer als jenes, so bewirken die jetzt zwischen beiden Metallen A und B entstehenden Ströme eine elektrolytische Abscheidung von Sauerstoff und Säure und dadurch eine schnelle Lösung des Metalles A. Setzt sich aber das auf dem Metall A niedergeschlagene Metall der Lösung in einer durchdringlichen, in der Säure unlöslichen Schicht auf demselben ab, oder ist das [n]iedergeschlagene Metall elektropositiver als A und schwächt so die vorhandenen [Loca]lströme, so wird die Lösung verhindert [Barreswill] oder verzögert.

Die soeben betrachteten, in Elementen von schwacher elektromotorischer Kraft auftretenden Ströme geben bei langer Dauer zuweilen Veranlassung zur Abscheidung der Jonen ihrer Flüssigkeit oder secundärer, durch Einwirkung der Jonen auf die benachbarten Körper gebildeter Verbindungen in sehr schönen *Krystallen.* Die Ströme müssen dabei eine sehr geringe Dichtigkeit besitzen, damit die Stoffe sich sehr langsam an den Elektroden abscheiden. Zu solchen Darstellungen krystallisirter Körper eignet sich vorzüglich die von Bird (*Phil. Mag.* 1837, [3] 10, 376; *Pogg.* 47, 430) angegebene Zerlegungszelle: In ein Gefäß von Glas wird eine unten mit einem Thonpfropf geschlossene Glasröhre gesetzt und das Gefäß unterhalb mit einer Kochsalzlösung gefüllt, in welche man eine Zinkplatte legt. Mit letzterer ist eine Kupfer- oder Platinplatte verbunden, die in die Glasröhre eintaucht. Füllt man letztere mit Lösungen von Kupfer-, Eisen-, Zinksalzen, so scheiden sich die Metalle auf dem Blech in schönen Krystallen aus. Selbst Krystalle von Nickel und Kiesel (aus einer Lösung von Fluorkiesel in Alkohol) können so erhalten werden. Gießt man in die Glasröhre Quecksilber, in welches die Platinplatte eintaucht, und auf dasselbe Lösungen von Alkalisalzen, so erhält man auch die Amalgame der Alkalimetalle in sehr schönen Krystallen.

Becquerel (*Ann. chim. phys.* 1833, 53, 105; *Pogg.* 31, 46; *Compt. rend.* 1863, 56, 237; *J. B.* 1863, 117; *Compt. rend.* 1866, 63, 5; 1867, 64, 919 u. 1211; 65, 51 u. 720; 1872, 75, 1729; *Ann. chim. phys.* 41, 5; 42, 225; 43, 131; 1819 bis 1830; vergl. auch *Ann. Pharm.* 126, 298; *Pogg.* 16, 306; 18, 143; *Berzel. J. B.* 8, 20; 10, 29; 147, 91; 16, 129; *J. B.* 1852, 6; 1853, 5; 1861, 203; 1863, 117; 1867, 114; 1872, 112) hat diese *langsamen Wirkungen der Ströme* in Elementen, welche durch die zu zersetzenden Stoffe selbst gebildet werden, gleichfalls zu der Darstellung einer Reihe von chemischen, zum Theil schön *krystallisirten Verbindungen* benutzt. Er hat dabei theils die Stoffe an den Elektroden selbst abgeschieden, theils mehrere Lösungen hinter einander geschichtet, an deren Grenzflächen die betreffenden Jonen sich zu den Verbindungen vereinten.

Nachstehend sind einige der interessantesten Versuche aufgeführt. Becquerel erhielt, als er eine Kohle an einem Silberstreif durch einen Silberdraht befestigte, beide zusammen in eine Röhre voll Chlorwasserstoffsäure senkte und die Röhre fast ganz verschloß, schöne Oktaëder von Chlorsilber. Bei Vertauschung des Silbers mit Kupfer erhielt er Tetraëder von Kupferchlorür. — Wurde in ein 4 bis 5 mm weites Rohr Kupferoxyd gethan, dahinein ein Kupferstreif gesteckt, und darüber Lösung von salpeters. Kupferoxyd gegossen, so bildete sich durch die Einwirkung des Kupferoxyds auf die Lösung ein basisches Salz. Die Lösung des salpeters. Kupferoxyds verdünnte sich dadurch am Kupferoxyd und es entstand ein Strom zwischen dem oberen und unteren Theil der Lösung, durch den an den nicht im Oxyd befindlichen Theilen des Kupferstreifens Würfel von Kupferoxydul reducirt wurden. Bei zu viel Kupferoxyd bildete sich auch salpeters. Ammoniak, bei zu wenig löste sich das Kupferoxydul wieder auf. — Bleiglätte, ein Bleistreif und Bleiessig gaben Dodekaëder und prismatische Nadeln von Bleioxyd. — Krystalle von Zinkoxyd wurden ebenso erhalten. —

Wurde ein 1 dm langes und 5 bis 6 mm weites Glasrohr unten mit einer 2 bis 3 cm hohen Schicht von Schwefelquecksilber, darüber mit einer Lösung von Chlormagnesium gefüllt, sodann bis auf den Boden ein Bleistreif gesenkt und darauf das Rohr verschlossen, so bildeten sich an den Wänden über dem Schwefelquecksilber Würfel von Bleiglanz. — Wird in das Rohr kohlens. Silberoxyd geschüttet, darauf Wasser gegossen und ein Bleistreif hineingesenkt, so setzt sich unten an dem Glase Silber ab, an dem Bleistreif ein Hydrat von kohlens. Bleioxyd in kleinen Lamellen. Ein Kupferstreif gibt hierbei erst grünes kohlens. Kupferoxyd, dann blaues Carbonat von Kupfer in mikroskopischen Krystallen. — Silicate von Kupfer, Silber, Blei, in ähnlicher Weise behandelt geben Kieselsäure, welche sich in gelatinöser Form abscheidet. —

Arseniate und Phosphate geben ähnliche Resultate. Arsens. Silberoxyd mit Wasser übergossen setzt auf einem Bleistreifen schwarze Krystalllamellen von arsens. Bleioxyd ab. — Bei Anwendung eines Kupferstreifs bilden sich hellgrüne Krystalle

von arsens. Kupferoxyd. Chroms. Silberoxyd, mit Wasser und einem Bleistreif, gibt chroms. Bleioxyd und mit der Zeit orangerothe Krystalle von saurem chroms. Bleioxyd. — Wird Jodschwefel mit Wasser und einem Bleistreifen behandelt, so setzen sich auf letzterem schöne Krystalle von Jodblei ab, während zugleich kleine Krystalle von Jod auf dem Blei und den Wänden des Glasrohres sich ablagern. — Ein Zinnstreif bedeckt sich ebenso mit schönen orangerothen Nadeln von Zinnjodid.

Wird in ein Rohr Quecksilberchlorür, Wasser und eine Kupferplatte gebracht, so bilden sich nach mehreren Jahren gerade rhombische Prismen von metallglänzendem Kupferamalgam. — Das Bleiamalgam wird auf demselben Wege in Würfeln mit abgestumpften Ecken erhalten. Gleichzeitig entstehen andere Bleiverbindungen. — Bei der Bildung des Zinnamalgams krystallisirte das Zinn in geraden rechtwinkligen Prismen mit modificirten Kanten aus, während sich am Boden des Rohrs das Amalgam bildete. — Erwärmung begünstigt diese Processe. Wenn ein nach Atomverhältnissen zusammengesetztes Gemisch von Quecksilberchlorür und Chlorsilber mit Wasser und einem theilweise amalgamirten Kupferstreifen in ein Rohr gebracht und 10 Tage lang einer constanten Temperatur von 60° ausgesetzt war, so zeigte das Amalgam die Zusammensetzung des natürlich vorkommenden Silberamalgams. Der obere Theil des Kupferstreifens war mit hübschen Kupferchlorür- und Kupferoxydulkrystallen bedeckt. Kupferamalgam kann in derselben Zeit in kleinen Kryställchen erhalten werden. Wird das Wasser durch eine Salzlösung ersetzt, so treten verwickeltere Erscheinungen auf, welche aber leicht nach den Gesetzen der langsamen elektrochemischen Wirkungen erklärbar sind. Wird z. B. zu einem Silberstreifen und Quecksilberchlorür eine concentrirte Lösung von salpeters. Kupferoxyd zugesetzt, so bilden sich bei 60° auf dem Silber eine Menge hübscher Kryställchen verschiedener Verbindungen in untrennbarer Durchwachsung, die bei künstlicher Beleuchtung unter dem Mikroskop die Formen von Silbernitrat, Quecksilberchlorür und Kupferchlorid (ähnlich dem Chlorkupfer von Peru), sowie von basischem Kupfernitrat erkennen ließen. Bei Anwendung von Quecksilberjodid mit Chlormagnesiumlösung und einem Kupferstreifen bilden sich massenhafte Krystalle verschiedener Verbindungen, namentlich von Quecksilberjodid und Kupferjodid.

Bringt man in ein Glasrohr etwas Thon, in welchem eine Bleiplatte steckt, die oberhalb mit einer Platinplatte verbunden ist, füllt das Glas mit concentrirter Lösung von Chromchlorid und schließt es luftdicht, so bildet sich zuerst Chlorblei, dann entstehen orangerothe Krystalle von chroms. Bleioxyd.

Bei anderen Versuchen wurde in den einen Schenkel eines, an seiner Biegung durch einen Asbestpfropfen abgetheilten, U-förmigen Rohres Lösung von salpeters. Kupferoxyd, in den anderen Kochsalzlösung gegossen und beide Schenkel oben durch einen Kupferstreif verbunden. Auf der positiven Seite des Kupferstreifs (in der Kochsalzlösung) setzen sich allmählich Tetraëder von 2 bis 3 mm Kante von einem Doppelchlorür von Natrium und Kupfer ab. — Ebenso krystallisirende analog zusammengesetzte Verbindungen erhielt Becquerel bei Anwendung von Chlorkalium, Salmiak, Chlorcalcium, Chlorstrontium, Chlorbaryum; ebenso auch in Nadeln krystallisirende Doppelchloride von Zinn und Kalium.

Werden die Schenkel des U-förmigen Rohrs mit conc. Lösung von salpeters. Kupferoxyd einerseits und von Einfach-Schwefelnatrium andererseits gefüllt und durch einen Kupferstreif verbunden, so erhält man an dem in das Schwefelkalium tauchenden Ende des Kupferstreifens Krystalle von Schwefelkupfer. — Bei Anwendung von Fünffach-Schwefelkalium setzen sich in dem entsprechenden Schenkel des Rohres lange weiße Nadeln eines Doppelsulfids von Schwefelkupfer-Schwefelkalium ab. — Wird hierbei ein Kupferstreif in den die Kupferlösung enthaltenden Schenkel des U-Rohrs, ein Silberstreif in die Schwefelkaliumlösung gesenkt, und werden beide Streifen mit einander verbunden, so erhält man krystallisirtes Schwefelsilber, in welches sich allmählich der ganze Silberstreifen in der Lösung umwandelt. — Ein Bleistreif an Stelle des Silberstreifens gibt ebenso Schwefelblei, zuweilen auch das Doppelsulfid von Kalium und Blei in weißen Nadeln. — Auch wenn in den einen Schenkel eines U-Rohrs eine Lösung von salpeters. Silberoxyd, in den andern eine gesättigte Lösung von unterschwefligs. Natron gegossen wird, und beide Schenkel durch einen Silberstreifen verbunden werden, bilden sich schöne glänzende Oktaëder von Schwefelsilber, indem das in der Silberlösung gebildete unterschwefligs. Silberoxyd secundär an dem in dasselbe tauchenden Ende des Silberstreifens reducirt wird. —

Ebenso, aber schwieriger wurden kleine wenig beständige Krystalle von Schwefeleisen erhalten.

Werden in den oben beschriebenen Versuchen die Lösungen des Schwefelkalium durch Lösungen von Jodkalium ersetzt, so erhält man Doppeljodide.

Enthält der eine Schenkel des Rohrs Kupfervitriollösung, der andere eine Lösung von doppelt kohlens. Natron, so bilden sich bei der Verbindung beider Schenkel durch einen Kupferstreifen Nadeln von kohlens. Kupferoxyd-Natron.

Bei Verbindung zweier Gläser voll Lösung von Kupfervitriol und Schwefelkohlenstoff-Schwefelkalium einerseits durch ein Rohr, welches mit Salpeterlösung getränkten Thon enthielt, andererseits durch einen aus Blei und Kupfer gebildeten Metallbogen, dessen Bleiende in die Schwefelkohlenstoff-Schwefelkaliumlösung, dessen Kupferende in die Kupfervitriollösung tauchte, schied sich Kupfer an dem Kupferende des Metallbogens ab. An dem Bleistreifen setzte sich in Rhombenoktaëdern krystallisirter Schwefel ab. — In solcher Weise wurden vielfach krystallisirte *Mineralien nachgebildet.*

Elektrocapillarwirkungen.

Becquerel (*Compt. rend.* **64**, 919, 1211; **65**, 51, 720, 752; **66**, 77, 245, 766, 1066; **74**, 1310; **76**, 245, 845, 1037; **78**, 1018, 1081; **79**, 82, 1281; **80**, 585, 411; *J. B.* 1867, 111; 1868, 82; 1870, 149; 1872, 114; 1873, 120; 1874, 132, 133; 1875, 102, 104) hat beobachtet, daß, wenn man eine an einem Ende verschlossene und in ihrer Längsrichtung mit einem Spalt versehene Röhre mit einer ziemlich concentrirten Lösung von salpeters. Kupfer füllt und in eine Proberöhre setzt, die mit ebenfalls concentrirter Einfachschwefelnatriumlösung gefüllt ist, so daß das äußere und innere Niveau gleich hoch sind, sich kein Schwefelkupfer bildet, sondern sich nach kurzer Zeit in den Spalten und auf der angrenzenden inneren Röhrenwand stark glänzendes metallisches Kupfer von krystallinischem Aussehen absetzt, das sich allmählich vermehrt, den Spalt weiter macht und zuletzt die Röhre sprengt. Mit verdünnten Lösungen zeigen sich dieselben Wirkungen, nur weniger rasch. Um den Capillarräumen jede beliebige Weite geben zu können, wurde der Versuch auch in der Weise abgeändert, daß ein Apparat aus zwei aufeinandergelegten Platten von Bergkrystall oder Glas construirt und die Metalllösung in eine an der einen Bergkrystallplatte angebrachte Aushöhlung oder in ein mit Hilfe von Mastix auf einer Durchbohrung der einen Glasplatte befestigtes Uhrglas gebracht wurde. Die aufeinander gelegten und mit Fäden an einander befestigten Platten wurden in die Lösung des Sulfürs getaucht. Nachdem Becquerel vielfach Reduktion von Kupfer, Silber, Gold, Nickel, Kobalt, Blei, Zinn beobachtet hatte, ist derselbe zu der Erkenntniß gelangt, daß die betreffenden Erscheinungen den vereinten Wirkungen der Affinitäten, der Molekularattraktion und der Elektricität entstammen und er bezeichnet sie als *Elektrocapillarwirkungen.* In dem beschriebenen Versuche bilden die zwei durch den Spalt aufeinander wirkenden Flüssigkeiten eine elektrische Säule, für welche anfänglich gewisse Theile des Spalts und später die ausgeschiedenen Metalltheilchen die Schließung übernehmen, wie folgender Versuch lehrt. Wenn man in jede der beiden Flüssigkeiten je ein Ende eines Kupferdrahts eintaucht, so bildet man eine einfache elektrochemische Kette, welche aus 2 durch den Röhrenspalt aufeinander einwirkenden Flüssigkeiten und einem Kupferdraht besteht. Das in der alkalischen Lösung befindliche Metalldrahtende wird angegriffen und ist der positive Pol, während das in die metallische Lösung eintauchende Ende den negativen Pol bildet und sich mit Kupfer bedeckt. Es bildet sich unterschwefligs. und salpeters. Natron und in kurzer Zeit ist die Lösung des salpeters. Kupfers zersetzt. Während diesen Reaktionen dient der Spalt nur dazu, die Berührung der beiden Lösungen zu vermitteln und

den durch diese Reaktion und die chemische Wirkung des Sulfürs auf das Kupfer erzeugten elektrischen Strom fortzupflanzen. Man bemerkt keine Spur von metallischem Kupfer im Spalte und auf den angrenzenden Theilen der inneren Röhrenwand. Entfernt man durch Wegnahme des Kupferdrahts jede metallische Leitung, so erfüllt sich der Spalt und die innere Röhrenwand mit kleinen Krystallen von metallischem Kupfer. Demnach versehen in Abwesenheit des Kupferdrahts gewisse Theile des Spalts dessen Funktionen. Die Säule besteht aus 2 Lösungen und den Wänden des Spalts, in welchen die ersteren durch Capillarwirkungen eindringen. Diese Flüssigkeiten befinden sich außerhalb und in der Mitte des Spalts in einem verschiedenen Molekularzustand, eine Bedingung welche genügt, um eine elektrische Kette ohne Metall zu bilden. — Später hat Becquerel auch durch folgenden Versuch überzeugend nachgewiesen, daß der Spalt des Elektrocapillarapparats sich wie ein metallischer Leiter verhält. Füllt man das innere Rohr des Apparats mit salpeters. Kupferoxyd, das äußere mit concentrirter Lösung von Bleioxyd in Aetzkali, so findet keine Reduktion des Kupfers statt, leitet man aber den Strom eines Bunsen'schen oder zweier Daniell'schen Elemente durch, indem man die in einer Kupferplatte bestehende positive Elektrode in die Kupferlösung, die negative Platinelektrode in die Bleikalilösung einsenkt, so setzt sich nach einiger Zeit metallisches Kupfer an der mit der Kupferlösung in Berührung stehenden Spaltwand ab, an der gegenüberliegenden Wand Bleihyperoxyd. Die Salpetersäure hat sich also mit dem Kali verbunden und der freiwerdende Sauerstoff hat das Bleioxyd höher oxydirt. Der Vorgang ist derselbe, als ob die beiden Flüssigkeiten durch einen Platindraht verbunden worden wären. Es entwickeln sich sogar schon vor der Ablagerung auf beiden Seiten des Spaltes Wasserstoff und Sauerstoff, von Wasserzersetzung herrührend, welche zunimmt, wenn die Kupferablagerung wächst und einen Zwischenleiter bildet. Sowie der Spalt verhalten sich überhaupt alle mit leitender Flüssigkeit überzogenen Oberflächen, die eine dünne Schicht capillar festhalten. Füllt man z. B. beide Röhren des Apparats mit angesäuertem (1/10 Schwefelsäure), von Luftblasen befreitem Wasser und läßt in beide Abtheilungen 2 Platinpolplatten einer Kette wenige Millimeter tief eintauchen, so entwickeln sich auf der der positiven Platte zugewandten Oberfläche der gesprungenen Glasröhre Wasserstoff-, auf der anderen Sauerstoffbläschen. Bei den anderen Modificationen des Elektrocapillarapparats beobachtet man dieselben Erscheinungen, nur etwas langsamer. — Man kann die Wirkung des Elektrocapillarelements bedeutend erhöhen, wenn man die beiden durch den Spalt getrennten Flüssigkeiten noch durch ein heberförmiges nicht capillares Rohr, worin ein Asbest-Docht eingelegt ist, verbindet. Die von beiden Seiten capillar aufsteigenden Flüssigkeiten kommen darin in größerer Menge zur Berührung und wirken chemisch aufeinander, wobei die Metalllösung positive, die alkalische Lösung negative Elektricität frei macht, und der Stromumgang durch den Glassprung hindurch geschlossen wird. Der Elektrocapillarstrom hat an seiner Erzeugungsstelle die entgegengesetzte Richtung wie der elektrochemische an der seinigen. Beide Ströme addiren sich deßhalb in jedem Punkte der flüssigen Leiter.

Becquerel hat auch Versuche mit Pergamentpapier ausgeführt. Das eine Ende einer Röhre wurde damit verschlossen, dann die Röhre mit der Metalllösung gefüllt und in die Lösung des Sulfürs eingetaucht. Die Metallniederschläge an der inneren Oberfläche der Röhre hatten bisweilen die Dicke von mehreren Millimetern; doch sind die Vorgänge ungestümer und die gebildeten Produkte ändern sich rascher. Papier und alle anderen porösen Körper sind zur Hervorrufung dieser Erscheinung ganz ungeeignet. Dagegen läßt sich zur Trennung der Flüssigkeiten auch eine am Boden der mit Leinwand verschlossenen Röhre befindliche 4—5 cm hohe Schicht von zerriebenem Glas oder Quarz, feinem Sand und Gyps anwenden, so daß die Zwischenräume die Capillarräume bilden. Fast alle Metalle wurden dadurch aus ihren Lösungen reducirt; das Kupfer aus der Nitratlösung in der Form von Dendriten in der ganzen Höhe der Sandsäule, ebenso Gold, Silber, Kobalt, Nickel u. s. w. Eine Lösung von gleichen Theilen salpeters. Silber und Kupfer liefert zunächst nur Silber in Dendriten oder Blättchen, das Kupfer wird erst lange nachher reducirt. Mit Gyps erhält man reducirtes Platin, Kobalt u. s. w. und Anzeichen von Reduktion des Chroms.

Die *Weite des Spalts* ist von großem Einfluß und muß bei den verschiedenen Metalllösungen ungleich sein. In einem Apparate, welcher aus einem eine Lösung enthaltenden Gefäß besteht, in welches eine gespaltene Röhre mit einer anderen zur

ersteren eine starke Verwandtschaft besitzenden Lösung eintaucht, kann der Spalt so eng sein, daß eine chemische Einwirkung durch Entstehung von Niederschlägen oder Färbungen nicht erkennbar ist und doch geht ein derselben entstammender Strom durch den Spalt. Dabei kann ein Spalt für eine Lösung von Ferrocyankalium einer- und schwefels. Eisenoxyd andererseits, oder von chroms. Kali einer- und salpeters. Blei andererseits undurchdringlich sein, während derselbe Salpetersäure zu Wasser durchgehen läßt. Eine Vorrichtung mit solch engem Spalt gestattet auch einem von ihr unabhängigen, aus einer zusammengesetzten Säule hervorgehenden Strom den Durchgang durch die beiden Lösungen und den Spalt. — Ein 0·06 mm weiter Spalt reicht zur Reduktion des Kupfers aus, ist aber nicht zur Reduktion anderer Metalllösungen geeignet. Im Allgemeinen erfolgt die Reduktion um so eher, je kleiner die Zwischenräume sind. Bei Anwendung von dicht aneinander befestigten polirten Bergkrystallplatten, in deren Höhlung sich Goldlösung befand, bildeten sich die rothen und grünen Farben der Farbenringe zweiter Ordnung, mit deren Hilfe die Dicke der Flüssigkeitsschicht zwischen den Platten = 0·000098 bis 0·000121 mm gefunden wurde. Es ist dies eine der untersten Grenzen für den Capillarraum, um die Reduktion des Golds zu bewirken. Ersetzt man die Einfachschwefelnatrium- oder Schwefelwasserstoffschwefelammoniumlösung durch andere Flüssigkeiten wie kaustisches Kali oder Natron, durch eine Lösung von Glycose in kaustischem Natron, durch concentrirtes Salzwasser, so treten die Reduktionen entweder gar nicht auf, oder sind getrübt und springen weniger in die Augen. — Wenn die *Weite der Capillarzwischenräume*, welche aus übereinander gelegten und zusammengebundenen Glasplatten gebildet werden, nur einige Hundertel eines Millimeters beträgt, so hat die Reduktion der meisten Metalle statt; wenn sie dagegen nur einige Tausentel beträgt, werden Gold und Silber leicht, die anderen Metalle aber sehr langsam reducirt. Die in den Plattenapparaten sich bildenden metallischen Niederschläge üben einen solchen Druck aus, daß, wenn die Bänder nicht reißen, Platten von 2 mm Dicke zerbrochen werden können. Hiernach läßt sich das Zerspringen oder Bersten von Felsen begreifen, in welchen sich in Folge von Infiltrationen Capillarwirkungen vollziehen. — Die Metallreduktionen finden auch statt, wenn die beiden Lösungen durch Salzwasser oder durch mit Schwefel- oder Salpetersäure angesäuertes Wasser getrennt sind, was nicht ohne Interesse für die Physiologie ist. — Besondere Versuche ließen näher erkennen, daß durch die besprochenen Capillarwirkungen Silber oder Gold von Kupfer, Kupfer von Eisen oder von einer Chromlösung u. s. w. getrennt werden kann. — Wenn man einen Papierstreifen mit einer sehr concentrirten Lösung von saurem schwefels. Eisen tränkt, welche nur Tausentel Kupfer enthält und die beiden Platten ohne die zugehörigen Stücke in eine Lösung von Einfach-Schwefelnatrium taucht, so lagert sich nach und nach schwarzes Schwefeleisen auf dem Papier ab und auf diesem eine äußerst dünne Schicht von metallischem Kupfer, unter vollständiger Ausscheidung des letzteren. Das Kupfer wird nicht von dem Papier geliefert, denn die Resultate sind dieselben, wenn man dieses durch Asbest ersetzt. Ebenso konnte man sämmtliches Kupfer aus einer Chromchlorürlösung wie aus Kobalt- und Nickellösungen ausscheiden; aus letzteren konnten Kobalt und Nickel ebenfalls metallisch ausgeschieden und Nickel von Kobalt getrennt werden. — Weiter wurden Elektrocapillarwirkungen hervorgebracht, indem der Papierstreifen ersetzt wurde durch Metallplatten, die mit einer befeuchteten unlöslichen Metallverbindung bedeckt waren. Wenn man feuchtes Zweifach-Schwefeleisen auf einer reinen Kupferplatte zwischen die zwei Glasplatten bringt und die Ränder verkittet, um Luftzutritt zu vermeiden, so wird das Schwefeleisen nach und nach zersetzt, metallisches Eisen lagert sich hier und da auf der Kupferplatte ab, während sich Schwefelkupfer bildet. Unter denselben Bedingungen erhält man mit einer Zinkplatte und frisch dargestelltem, mit destillirtem Wasser befeuchtetem Schwefelkupfer in einem Zeitraum von mindestens einem Jahr auf der Zinkplatte das Hydrat dieses Metalls in sehr feinen Nadeln und Halbschwefelkupfer, vorausgesetzt, daß das Wasser nicht verdampft. Mit einer Eisenplatte und grünem kohlens. Kupfer erhält man krystallisirtes Eisensesquioxyd, vielleicht sogar kohlens. Eisen und metallisches Kupfer. — Für die Zersetzung einer Metalllösung reicht es hin, wenn die Trennung von der Lösung des Schwefelalkalimetalls einfach durch einen Pfropf von Filtrirpapier bewerkstelligt wird, weil ein solcher eine Menge von Capillarräumen in sich schließt, welche als Leiter dienen.

Becquerel behandelte ferner die elektrocapillaren Diffusionserscheinungen, die

Bildung von krystallisirten Oxyden, Oxydhydraten, Silicaten, Aluminaten, und die Diffusionswirkungen zwischen nicht mischbaren Flüssigkeiten. Der angewandte Apparat besteht aus einem eine Metalllösung enthaltenden Gefäße, in welches das mit doppelt gelegtem, aus schwedischem Filtrirpapier bereitetem, Pergament verschlossene Ende einer Röhre oder einer weithalsigen Flasche eintaucht, welche eine alkalische Lösung enthält. Die beiden durch Vermittlung des Pergamentpapiers sich berührenden Flüssigkeiten erzeugen einen energischen elektrocapillaren Strom, vorausgesetzt, daß die elektromotorische Kraft der beiden Flüssigkeiten sehr groß ist. Bei Versuchen mit concentrirten Lösungen von Kaliumaluminat und Chromchlorid erhält man auf der die alkalische Lösung berührenden positiven Oberfläche kleine knollige Absätze oder krystallinische Blätter von Thonerdehydrat Al^2O^3,H^2O und auf der negativen Oberfläche grüne durchscheinende krystallinisch aussehende Blätter von Chromoxydhydrat. Ersetzt man das Chromchlorid durch Salzsäure, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, so bilden sich ziemlich rasch auf der positiven Oberfläche durchscheinende krystallinisch aussehende Blätter von $Al^2O^3, {}^3/_2H^2O$, welche dem Diaspor entsprechen. Bei Anwendung von Kupfernitrat statt des Chromchlorids erhält man in kurzer Zeit analoge Resultate, nur enthalten die Krystalle von blauem Kupferoxydhydrat häufig solche von Kupfersilicat. Diese Producte bilden sich besonders, wenn die beiden Lösungen concentrirt sind und kein Ueberschuß von Alkali auf der einen Seite und von Säure auf der anderen vorhanden ist. Will man bei diesen Versuchen langsamere Wirkungen haben, so muß man mehrfache Lagen von Pergamentpapier anwenden. Becquerel erklärt diese Erscheinungen durch die Annahme, daß in Folge des bei der Berührung der beiden Lösungen in den Zwischenräumen der Scheidewand entstehenden elektrocapillaren Stromes die Lösungen elektrochemisch zersetzt werden; in der alkalischen Lösung wird auf der mit ihr in Berührung stehenden positiven Oberfläche die Thonerde, welche die Rolle einer Säure spielt, abgeschieden, während das die Rolle einer Base spielende Chromoxyd auf der negativen Oberfläche sich absetzt, das Chlor aber an die positive Oberfläche wandert und sich mit dem Kali verbindet. Diese Erscheinungen unterscheiden sich von den von Frémy beobachteten Einwirkungen zweier Lösungen durch eine Scheidewand, wobei die gebildeten Producte einer langsamen doppelten Zersetzung entstammten. Bei Anwendung von Kaliumaluminat und Metallsalzlösungen findet keine Metallreduktion statt, weil die elektromotorische Kraft geringer ist als diejenige, welche die alkalischen Monosulfüre in Berührung mit sauren Lösungen geben. Lösungen von Zinkoxyd und Bleioxyd in Kali und Kupfernitrat geben ähnliche Erscheinungen, ebenso eine Lösung von Antimonchlorid und eine andere von Kaliumaluminat; die Oxyde scheiden sich krystallinisch ab, die in Kali gelösten auf der positiven, die mit Säure verbundenen auf der negativen Seite. Bei Anwendung von kieselsaurem Kali statt des Aluminats scheiden sich auf der positiven Oberfläche sehr durchsichtige, Glas ritzende, in Kali lösliche, nicht doppelt brechende Blätter von Kieselsäurehydrat ab, über welche sich allmählich undurchsichtige, von einer gewissen Dicke an nicht mehr zusammenhängende, sondern gallertartige Kieselsäure ablagert. Die dünne durchsichtige Schicht nimmt nach und nach ein opalisirendes Aussehen an, wird aber durch Eintauchen in Wasser wieder durchsichtig und hat Aehnlichkeit mit Ebelmen's Hydrophan. Bei gleichzeitiger Anwendung von Kupfernitrat scheidet sich auf der negativen Seite eine harte, das Glas aber nicht ritzende, blaue Kruste ab, aus welcher man durch Zerreiben und Waschen mit viel Wasser Krystallbruchstücke erhält, die in Form, Verhalten und Zusammensetzung mit dem Dioptas Uebereinstimmung zeigen. Eine Lösung von freiem Alkali statt eines alkalischen Salzes gibt auf der negativen Seite krystallisirtes Kupferoxydhydrat. Die besprochenen Wirkungen ändern sich je nachdem die Scheidewand mehr oder weniger mit Ausscheidungen überzogen ist und hören bei genügender Dicke der Kruste endlich ganz auf. — Führt man dieselben Versuche bei einer Temperatur von 50 bis 80° aus, so ist die Form der Ausscheidungen eine etwas andere. Taucht man die negative Platte einer Säule von fünf Kupfervitriolelementen in die Kaliumaluminatlösung und die positive in die Chromchloridlösung, so bildet sich in der ersteren überhaupt kein Niederschlag, während in der letzteren sich nicht nur auf der positiven Platte, sondern auch auf der Scheidewand Chromoxydhydrat absetzt. Wechselt man die Pole, so entsteht in der Chromlösung kein Niederschlag, während sich in der alkalischen Flüssigkeit Thonerdehydrat abscheidet.

Die Intensität der elektrochemischen Wirkungen in Capillarräumen hängt also ab von der elektromotorischen Kraft und dem Leitungsvermögen der beiden in capillarer Berührung befindlichen Flüssigkeiten. Die elektromotorische Kraft ist aber unabhängig von der Dichte der Flüssigkeiten. Dasselbe ist indessen *nicht* der Fall mit der chemischen Wirkung, insofern diese sich in einem directen Verhältniß mit dem Leitungsvermögen der Kette ändert. —

Bei chemischer Einwirkung von Salpetersäure und Aetzkalilösung im Elektrocapillarapparat wird die Salpetersäure zersetzt, das Sauerstoffgas scheidet sich aber nicht an der positiven Seite der Wand aus, sondern scheint in Lösung zu bleiben oder mit dem Kali sich zu Kaliumhyperoxyd zu verbinden. — Ersetzt man die Kalilauge durch eine Lösung von Bleioxyd in dieser Lauge, so ist die elektromotorische Kraft fast genau dieselbe (= 0·29 der Kohlen-Zinkkette); aber die chemischen Wirkungen ändern sich, wenn man für die Salpetersäure eine Metallsalzlösung, wie salpeters. Kupfer- oder Silberoxyd, Goldchlorür u. s. w. substituirt. Das Kupfersalz giebt auf der negativen Wand einen dicken Ueberzug von wasserfreiem Kupferhyperoxyd. Bei Anwendung des Silbersalzes oder des Goldchlorürs werden die Metalle reducirt, während sich auf der positiven Seite der Spalte Bleihyperoxyd von ziemlicher Härte ausscheidet. Die reine Kalilösung ist nicht im Stande, eine Reduktion der auf der anderen Seite des Capillarspalts befindlichen Metalle zu bewirken; die Gegenwart eines oxydirbaren Körpers im Alkali ist nöthig, um die positive Wand, worauf sich Sauerstoff ansammeln würde, zu depolarisiren und den die Reduktion verhindernden entgegengesetzten Strom unmöglich zu machen. Bringt man eine Metalllösung in das gesprungene Rohr und taucht dieses in Schwefelkaliumlösung, so zeigt sich bald im Spalt und auf der angrenzenden Wand reducirtes Metall. Bei Eintauchen in Aetzkalilösung werden wegen der bedeutend kleineren elektromotorischen Kraft nur Gold- und Silberlösungen, und diese höchst langsam, reducirt. Dasselbe erreicht man bei Papier- oder Collodiumscheidewänden, die vorzugsweise zur Hervorbringung von Oxyden geeignet sind. Diese erhält man aus metallischen oder Salzlösungen, wenn sie in capillare Berührung mit kiesels. Alkalien oder deren Thonerdeverbindungen gebracht werden. In einzelnen seltenen Fällen werden Kieselsäure und Thonerde durch den Strom übergeführt und geben dann Metallsilicate und Thonerdeverbindungen. Aus den salpeters. Lösungen wurden mittelst Thonerde-Kali die krystallisirten Oxyde von Kupfer, Blei, Zink, Kobalt und Nickel erhalten. Durch Reaktion von kiesels. Kali auf essigs. Kalk erhält man Klümpchen mikroskopischer doppeltbrechender Kryställchen von kiesels. Kalk. Aus Chloraluminium, in Thonerde-Kali eingesenkt, wird eine Kruste von doppeltbrechenden Körnchen von Thonerde abgesetzt. — Thonerde-Magnesia entsteht aus Chlormagnesium in Thonerde-Kali. Salpeters. Eisenoxyd in Silicat oder Aluminat von Kali eingesetzt giebt Eisenoxydhydrat in durchsichtigen, rothen, doppeltbrechenden Lamellen. Salpeters. Manganoxyd gibt bei derselben Behandlung krystallinische doppeltbrechende Lamellen von Manganoxydulhydrat, welches sich bald in Hyperoxyd verwandelt. Auch kieselsaure Thonerde läßt sich durch Einwirkung von Chloraluminium auf kiesels. Kalk darstellen. Aus saurem chroms. Kali und Kali-Plombit erhält man chroms. Bleioxyd in orangegelben doppeltbrechenden Nädelchen, dessen Analyse dem Melanochroït entspricht. Auch die unten besprochene Bildung von Fluorcalcium gehört hierher.

Durch die elektrocapillaren Vorgänge in porösen Scheidewänden werden gewisse krystallisirte Verbindungen gebildet, die natürlich vorkommenden oft äußerst ähnlich sind (siehe auch S. 716 u. 717). Eine mit Pergamentpapier verschlossene und mit einer ziemlich concentrirten Chlorcalciumlösung gefüllte Röhre wurde in eine Lösung von zweifach-kohlens. Natron getaucht; letztere durchdrang das Papier und bildete rhomboëdrische Krystalle von kohlens. Kalk. Auch kiesels. Thonerde, chroms. Blei, schwefel- und kohlens. Baryt wurden so krystallisirt erhalten. — Nach Becquerel's Versuchen durchdringen die Säuren leichter die Capillarräume, als Lösungen von doppeltkohlens. Alkali, caustischem Kali oder mit Lackmus blaugefärbtes Wasser. — Wenn eine gesättigte Fluorammoniumlösung durch ein Pergamentpapier oder ein Collodiumhäutchen von einer gleichfalls gesättigten Chlorcalciumlösung getrennt ist, so überzieht sich die Scheidewand auf der Seite der letzteren Lösung mit Fluor-

calciumkryställchen mit abgerundeten Kanten, die die Eigenschaften des Chlorophans haben. — Trennt man durch die Collodiumwand salpeters. Kupferoxyd von Thonerdekalilösung, so entsteht auf der Seite des ersteren Thonerdekupfer in blauen Krystallen, gemischt mit solchen von Kupferoxydhydrat. Die Grundform scheinen quadratische Säulen zu sein. Ersetzt man die Thonerde durch Kieselsäure, so erhält man $CuOSiO^2, 2H^2O$, eine Substanz, die sich als Berggrün oder Kupfergrün amorph in der Natur findet. Die künstlich erhaltenen Krystalle scheinen ein schiefes Prisma zu bilden und besitzen die doppelte Strahlenbrechung; sie sind mit solchen von blauem Kupferoxydhydrat gemengt. Man kann ebenso die Silicate von Zink, Eisen, Blei u. s. w. erhalten. Aehnlich wurde künstlicher Spinell (Thonerde-Magnesia) dargestellt. — Läßt man auf die Oberfläche einer zwischen zwei Glasplatten befindlichen Gypsplatte langsam eine Lösung von kohlens. Kali fließen, so bilden sich nach und nach auf der Oberfläche des Gypses strahlige Gruppen von Krystallnadeln mit abgestumpften Spitzen von den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Apophyllits, des Doppelsilicats von Kali und Kalk. — Auch Amalgame können auf elektrocapillarem Weg erhalten werden. Im gesprungenen Glasrohrapparat wird bei Füllung des Rohrs mit einer Lösung von Silbernitrat und Quecksilbernitrat nach Atomverhältnissen bei 60° in wenigen Tagen auf der inneren Wand des Rohrs ein dendritisch-krystallinischer matt weißlicher Niederschlag erhalten, der dem Silberamalgam ähnlich ist, aber aus 1 Aeq. Quecksilber auf 1 Aeq. Silber besteht.

Die Intensität der *capillar-elektromotorischen Kräfte* und die Erscheinungen bei ihrer *Combination mit* Volta'schen *Elementen* hat Becquerel ebenfalls untersucht. Legt man auf beide Flächen der porösen Scheidewand eines Elektrocapillarapparates je ein vielfach fein durchlöchertes Platinblech und verbindet diese beiden Elektroden durch die Poldrähte eines sehr empfindlichen Galvanometers, so zeigt dieses keinen Strom an, woraus Becquerel schließt, daß der erzeugte Capillarstrom eine ihm äquivalente Wirkung erzeugt. Wenn man aber die negative Platte mit dem negativen Pol, die positive mit dem positiven Pol eines Daniell'schen Elementes verbindet, so addiren sich die elektrochemischen Wirkungen. — Wird ein Elektrocapillarapparat beiderseits mit Kupfernitratlösung gefüllt und auf der einen Seite eine mit dem positiven Pol eines Elements verbundene Kupferplatte, auf der anderen eine mit dem negativen Pol verbundene Platinplatte eingetaucht, so bildet sich auf der positiven Seite der Scheidewand kein Kupferniederschlag, so lange nicht Spuren von Kupfer an derselben vorhanden sind, weil dann kein Elektrocapillarstrom vorhanden ist. Ist aber etwas Kupfer an der Scheidewand vorhanden, so vermehrt es sich rasch. Man kann auch mit zwei Flüssigkeiten analoge Resultate erhalten, die schon S. 717 beschrieben wurden und durch das Auftreten zweier Ströme zu erklären sind, welche davon abhängen, daß der durch den Strom der Kette aus dem die negative Elektrode umgebenden Schwefelnatrium ausgeschiedene Schwefel auf seinem Wege zum positiven Pol in der Membran das auf der negativen Seite ausgeschiedene Metall in Schwefelmetall verwandelt, wenn er zu ihm eine starke Verwandtschaft hat. — Ersetzt man das Schwefelnatrium durch Aetzkali und läßt eine Bleiplatte als negative Elektrode eintauchen, während sich auf der positiven Seite Bleinitrat befindet, so erhält man auf der negativen Seite der Scheidewand einen Bleibaum und gleichzeitig Bleioxyd, welches letztere *allein* auftritt, wenn keine Kette wirkt. Aus Kupfernitrat erhält man mit oder ohne Kettenstrom nur blaues krystallisirtes, mit Doppelbrechung begabtes Kupferoxyd, und wenn statt des Aetzkali's das kohlens. oder doppelt-kohlens. Salz angewandt wird, das mit denselben physikalischen Eigenschaften begabte kohlens. Kupferoxydhydrat. — Trennt man eine concentrirte Aetzkalilösung von Salpetersäure durch eine Scheidewand aus spiralförmig zusammengerolltem Pergamentpapier, wodurch ein Platindraht gesteckt ist, so erhält man ein Sauerstoffelement, weil sich an dem mit dem Kali in Berührung befindlichen Drahtende Sauerstoff entwickelt, am anderen Untersalpetersäure. Nimmt man statt der Salpetersäure die Chloride des Eisens oder des Kaliums, oder Kupferchlorür, so zeigt sich nach einigen Stunden fortgesetzte Gasentwicklung auf dem in's Kali eintauchenden Drahtstück. Mit Chromchlorür, Schwefelsäure und Salzsäure erhielt man eine kaum merkliche Gasentwicklung. — Wird als Scheidewand ein mehr oder weniger stark gepreßter Platinschwamm benutzt, so erhält man verwickelte Erscheinungen: Es entsteht z. B. Fluorcalcium aus Chlorcalcium und Fluorammoniumlösungen. Nimmt man Schwefelnatrium und

Salpetersäure, so verbindet sich der Sauerstoff theilweise mit dem Schwefel, theilweise mit dem Natrium des ersteren und Untersalpetersäure wird frei. — Die Elektrocapillarwirkungen werden durch Verdünnung einer Lösung sehr geschwächt. Eine 50-fach verdünnte Kupfernitratlösung mit gesättigter Schwefelalkalilösung gibt kein metallisches Kupfer mehr, sondern nur noch Chlorkupfer.

Schon vorher waren von Becquerel elektrochemische Wirkungen bei Verstärkung des Elektrocapillarstromes durch den gleichgerichteten Strom einer Kette von 8 Daniell'schen Elementen erlangt. Befindet sich außerhalb des Elektrocapillarrohrs eine Schwefelalkalilösung, so ergibt Chromchlorürlösung einen krystallinischen Niederschlag von wasserhaltigem Chromoxydoxydul. Eisenchlorid an der Stelle des Chlorchroms gibt ein wasserhaltiges Anderthalbfach-Schwefeleisen. Mit Wismuthchlorür gibt es Schwefelwismuthniederschlag. Essigs. Bleioxyd gab glänzendes metallisches Blei. Salpeters. Kupferoxyd gab glänzendes Metall auf der negativen und krystallinisches Schwefelkupfer auf der positiven Seite. Salpeters. Silber lieferte einen Schwefelsilberniederschlag, während Zinkchlorür und Goldchlorür gar keine Einwirkung erfuhren.

Für die *Erklärung der untersuchten Erscheinungen* hat man nach Becquerel in Betracht zu ziehen: 1) die Affinitäten; 2) die Capillarität; 3) den Einfluß der Capillarzwischenräume auf die Erzeugung physikalisch und chemisch wirkender Elektrocapillarströme, welche hervorgehen aus der Einwirkung der sich berührenden Flüssigkeiten auf einander und vielleicht auf die Scheidewände, ein Einfluß, welchen man bis jetzt nicht gekannt hatte und der häufig Oxydation, Reduction und Ausscheidung dieses oder jenes Elements u. s. w. bestimmt. Die *chemischen Wirkungen* zwischen zwei durch eine capillare Scheidewand getrennten Flüssigkeiten sind wesentlich bedingt durch die Größe der capillaren elektromotorischen Kraft. Ist diese groß, so werden Metalle aus ihren Lösungen reducirt, ist sie klein, so entstehen Oxyde oder andere Producte.

Die elektrischen Ströme wirken wie physikalische Kräfte für die Transportirung von festen Körpern und von Flüssigkeiten von einem Pol zum andern (vergl. S. 716) und wie chemische Kräfte für deren Zersetzung.

Becquerel untersuchte den elektrischen Zustand einer ziemlich großen Zahl von Lösungen bei ihrer Berührung mit Wasser unter bloßer Uebereinanderschichtung oder unter Trennung durch eine poröse Scheidewand mit Hilfe eines Galvanometers von großer Empfindlichkeit und unter Anwendung aller Vorsichtsmaßregeln, um die zur Ansammlung der Elektricität angewandten Platinplatten vollständig zu depolarisiren. Ohne Mitwirkung dieser Platten und ohne Scheidewand gibt es keinen elektrischen Strom; mit Scheidewand und ohne Platten hat man Elektrocapillarströme, vorausgesetzt, daß die feuchten Wände der Poren die festen Leiter ersetzen hinsichtlich der Wiedervereinigung der zwei entwickelten Elektricitäten. In diesem Fall ist die der positiven Lösung zugekehrte Seite der Scheidewand der negative, die entgegengesetzte der positive Pol.

Becquerel faßt die Resultate seiner bezüglichen Untersuchungen in folgenden Sätzen zusammen: 1) Der durch Berührung zweier verschiedenen, durch eine Scheidewand mit Capillarporen getrennten Lösungen erzeugte Elektrocapillarstrom veranlaßt Fortführung in zwei entgegengesetzten Richtungen, auf welche Endosmose und Exosmose zurückzuführen sind. Ueberwiegt die Fortführung in der Richtung des elektrischen Stromes, so hat man Endosmose, im entgegengesetzten Fall Exosmose. Stehen die beiden Fortführungen im Gleichgewicht, so hat man weder Endosmose noch Exosmose, indem das Niveau der beiden Flüssigkeiten gleich bleibt, und dennoch findet eine Fortführung gelöster

Substanzen statt. Der negative Pol ist die der positiven Flüssigkeit zugekehrte Scheidewandfläche, die entgegengesetzte, die negative Flüssigkeit berührende Seite ist der pos. Pol. 2) Wenn die beiden auf einander einwirkenden Lösungen einen Niederschlag hervorbringen, hat Endosmose nach den vorstehenden Grundsätzen statt. Der Niederschlag setzt sich gewöhnlich krystallinisch auf der positiven Seite der Scheidewand ab. 3) Bei der Erscheinung der Dialyse zwischen zwei Lösungen, von welchen die eine von alkalischer Beschaffenheit Kieselsäure, Thonerde u. s. w., die andere ein Metallsalz enthält, hat Endosmose statt; aber die durch den Strom fortgeführte Kieselsäure oder Thonerde u. s. w. durchdringt die Scheidewand und verbindet sich auf der negativen Seite mit dem Metalloxyd zu krystallinischem Doppel-Silicat oder -Aluminat oder zu einfachem Silicat oder Aluminat.

Was das gegenseitige *Verhältniß von Elektrocapillarwirkung und Endosmose* anlangt, so fand Becquerel bezüglich der Bedingungen, unter denen die eine oder die andere oder beide zugleich auftreten: 1) Es müssen zwei chemisch auf einander wirksame Flüssigkeiten durch eine permeable Scheidewand von organischer oder unorganischer Natur getrennt sein. 2) Elektrocapillarströme können nur dann entstehen, wenn die Permeabilität nicht so groß ist, daß Diffusion oder Filtration stattfindet, denn sonst entstehen durch doppelte Zersetzung krystallinische oder amorphe Niederschläge; 3) Die Permeabilität muß von einer Capillarwirkung herrühren, welche genügt, um die beiden Flüssigkeiten zur Berührung und damit zur chemischen Wirksamkeit zu bringen, aus welcher dann genügende Elektricitätsentwickelung erfolgt zur Erzeugung eines Elektrocapillarstroms längs den Porenwandungen, welcher hinreicht zu elektrochemischer Zersetzung. Sind die Poren so eng, daß sämmtliche eintretende Flüssigkeit elektrochemisch zersetzt werden kann, so findet gar keine Endosmose und Diffusion statt. 4) Sind die Poren größer, so geht die unzersetzt bleibende Lösung hindurch und diffundirt nach der anderen Seite. Der Durchgang wird dann durch die mechanisch fortführende Wirkung des elektrochemisch erzeugten Stromes befördert. 5) In den Organismen scheinen die Bedingungen für die Erzeugung von Elektrocapillarströmen erfüllt zu sein, denn man beobachtet keine durch Diffusion veranlaßte doppelte Zersetzungen. 6) Die Intensität der Elektrocapillarströme hängt von der chemischen Anziehung der Flüssigkeiten und von der Größe der Poren ab, deren Durchmesser so sein muß, daß alle durch den Contact der Flüssigkeit erzeugte Elektricität zur Strombildung verwandt wird. Die Flüssigkeiten müssen Leiter der Elektricität sein und die Scheidewände dürfen durch dieselben nicht chemisch oder physikalisch verändert werden.

Becquerel hat auch *constante Elektrocapillarsäulen* hergestellt und bestimmte das Verhältniß der elektromotorischen Kraft eines Elements zu derjenigen des Daniell'schen Elements = 3 : 4; eine gegen das Gesprengtwerden des gespaltenen Rohrs gesicherte Form gab sogar 5 : 6.

Onimus (*Compt. rend.* 78, 643; *J. B.* 1874, 131) hat beobachtet, daß *durch eine Eiweißschicht elektrocapillare Erscheinungen* wie durch eine Membran oder einen Capillarspalt stattfinden können. Wenn der Bügel eines U-förmig gebogenen Rohrs

mit Eiweiß gefüllt und in beiden Schenkeln zwei verschiedene Salzlösungen vorsichtig aufgefüllt werden, so wirken sie nach einiger Zeit durch Diffusion auf einander. Aus Kupfervitriol und oxals. Kali bilden sich hübsche Krystalle von oxalsaurem Kupfer-Kali. Aus schwefels. Natron einerseits und salpeters. Kalk andererseits bilden sich körnige Krystallmassen von schwefels. Natron und Kalk. Phosphors. Natron, durch eine Eiweißschicht von salpeters. Kalk oder auch von Chlorcalcium getrennt, gibt phosphors. Kalk auf der Seite des phosphors. Natrons. Während weder das Chlorcalcium noch das phosphors. Natron für sich allein das Eiweiß gerinnen machen, bildet sich bei obigem Versuche an der Stelle der doppelten Zersetzung ein Gerinnsel ähnlich wie eine Reihe von Membranen. Bringt man Eisenchlorid auf die eine, rothes Blutlaugensalz auf die andere Seite des Eiweißes, so bemerkt man nach 2 bis 3 Tagen auf der Berührungsschicht ein starkes blaues Band, welches die Verwandlung des Eisenchlorids in Eisenchlorür beweist.

Wärmevorgänge bei der Elektrolyse.

Ueber die *Wärmevorgänge bei der Elektrolyse* hat P. A. FAVRE (*Compt. rend.* **63**, 369; **66**, 252, 470, 1231; **67**, 1012; **73**, 890, 936, 971, 767, 1036; *J. B.* 1866, 88; 1868, 91; 1871, 137) Untersuchungen angestellt, wonach die in den VOLTA'schen Elementen stattfindenden Phänomene und die im Schließungsbogen (*circuit interpolaire*) erzeugten Wirkungen sich durch Berechnung der zerstörten lebendigen Kräfte und durch die entwickelte Bewegungsarbeit vollständig erklären lassen. Die Säule liefert den Verbindungen, welche sie zersetzt, die zur Trennung ihrer Bestandtheile erforderliche Wärme. Diese Wärmemenge ist größer als jene, welche dieselben Elemente, im gewöhnlichen freien Zustande angewendet, bei der Verbindung entwickeln, weil sie in der Form isolirter Atome einen Wärmeüberschuß enthalten, den sie beim Uebergang in den gewöhnlichen Zustand (von Molekülen) wieder abgeben. Die Veränderungen, welche die elementaren Körper vor der eigentlichen Verbindung oder nach der Zersetzung einer solchen erfahren, sind demnach durch Wärmeerscheinungen charakterisirt, welche mit denjenigen, die die Zersetzung und Verbindung begleiten, in keinem Zusammenhang stehen. Die Stabilität einer Verbindung gibt daher auch kein Maß für die Größe der Verwandtschaft ihrer Elemente; es werden Verbindungen, deren elementare Bestandtheile gleiche Wärmemengen zu ihrer Trennung erfordern, um so leichter zersetzbar sein, je mehr Wärme diese Bestandtheile bei dem Uebergang aus dem status nascendi (d. h. aus dem Zustande, in welchem sie in der Verbindung existiren und in welchem sie daraus austreten) in den gewöhnlichen entwickeln. — Die Wärmemenge, welche man für die Arbeit der Orientirung der Moleküle des Elektrolyten reclamiren könnte, ist so gering, daß man sie vernachlässigen kann. — Die Concentration der Flüssigkeiten, die Natur derselben und der gegenseitige Abstand der in sie eingetauchten Metallplatten üben keinen beträchtlichen Einfluß auf die Wärmevertheilung in der Kette aus und ändern daher auch nicht

den Widerstand derselben sehr bedeutend ab. Die Größe der eingetauchten Platten scheint einen merklicheren Einfluß zu haben.

Favre hat eine Reihe von Säulencombinationen auf ihre Volta'sche Energie E untersucht. Unter dieser ist die erhaltene Wärmemenge zu verstehen, welche dem Schließungskreis mitgetheilt werden kann. Sie hängt ab von der Natur und Zahl der Elemente und kann außerhalb des Schließungskreises zu Arbeitsleistung u. s. w. verwandt werden. Die angegebenen Anzahlen von Wärmeeinheiten gelten für 1 Aeq Zink (33), das in der Säule gelöst wird, beziehungsweise für 1 Aeq. der zersetzten Verbindung. Das Smee'sche Element gab E = 14500 cal und diente zum Vergleich. Das Grove'sche Element, worin die gewöhnliche Salpetersäure durch rauchende ersetzt war, gab E = 49847 cal. Das Element mit Mischung von Uebermangansäure und Schwefelsäure gab E = 39234. Das Element mit unterchloriger Säure E = 50806. Ein Element, dessen einen Pol eine mit Wasserstoff legirte Palladiumplatte, in verdünnte Schwefelsäure eingetaucht, bildet, während der andere aus einer in Kupfervitriol getauchten Platinplatte besteht, ergab E = 4000 ungefähr. Die Elektrolyse der hauptsächlichsten Sauerstoffsäuren lieferte die in folgender Tabelle zusammengestellten Ergebnisse, welche zugleich die Genauigkeit dieser calorimetrischen Untersuchungen ersehen läßt. Die erste Columne I enthält die direct bestimmte Energie der Säuren (in der Säule), die zweite II ist berechnet aus der bei der Elektrolyse im gewöhnlichen Voltameter von der Säure aufgenommenen Wärmemenge, die dritte III aus der analogen Größe bei Anwendung des durch eine poröse Scheidewand getheilten Voltameters:

	I	II	III
Chromsäure	30225	31279	34176
Uebermangansäure	39234	42617	45304
Rauchende Salpetersäure	49848	52822	47646
Concentrirte Salpetersäure	46447	46786	44190
Unterchlorige Säure	50807	55754	51908.

Eine neue Untersuchung der Wasserstoffsäuren in dem durch eine poröse Wand getheilten Voltameter ergab mit der nöthigen Rücksicht auf die Aggregatzustände, in welchen Chlor, Brom und Jod sich befinden, indem sie ihre betreffenden Säuren bilden, für die thermische Synthese der aus den gasförmigen Elementen gebildeten gasförmigen Säuren:

ClH : 17346 cal; BrH : 7108 cal; JH : — 3629 cal.

Die Differenz der beiden ersteren Zahlen ist derjenigen der beiden letzten nahezu gleich. Wird in dem Smee'schen Element die Schwefelsäure durch eine der obigen Säuren ersetzt, so wird deren Voltaische Energie bei Anwendung von:

ClH : 16738 cal; BrH : 14967 cal; JH : 14584 cal.

Die Oxyde und Sulfate der Alkalien können durch Säulen von geringerer Energie zerlegt werden, als eigentlich bei der Bildung dieser Oxyde und Salze aus ihren Bestandtheilen frei wird, weil die Energie der Säule durch diejenige verstärkt wird, welche die Oxydation des Metalls selbst in's Spiel setzt. Diese Oxydation ist eine synelektrolytische Erscheinung, d. h. eine solche, welche mit und während der Elektrolyse stattfindet. Die Wärmemenge, welche der Säule durch ein der Elektrolyse unterworfenes Alkali entzogen wird, ist bei allen Alkalien dieselbe (bei den Oxydlösungen im Mittel gegen 50000 cal) und besteht aus zwei Theilen, der Verbindungswärme des Wassers = 34500 cal und derjenigen Wärmemenge von etwas über 14000 cal, welche frei wird, indem die in Freiheit gesetzten Constituenten des Wassers aus dem activen in den gewöhnlichen Zustand übergehen, was *nach* der Elektrolyse (meta-elektrolytisch) stattfindet. Bei den Salzen verhält es sich ganz analog. Wenn man bei ihrer Elektrolyse das Voltameter durch eine poröse Scheidewand theilt und dadurch die Wiederverbindung von Säure und Basis hindert, so wird die entwickelte Wärmemenge um deren Verbindungswärme kleiner und im Durchschnitt wieder = 14000 cal. —

Die als *Elektrocapillarwirkungen* (siehe S. 713) bezeichneten Erscheinungen verursachen nach Versuchen von Becquerel (*Compt. rend.* **68**, 1285; **69**, 1037; *J. B.* 1869, 155) keine, durch elektrische Temperaturänderungen von $^1/_{20}{}^0$ anzeigende Thermometer nachweisbare Wärmeerzeugung.

Anwendungen der Elektrolyse.

Zur *Bestimmung von Kupfer und Nickel mit Hülfe des elektrischen Stroms* bringt J. M. Merrick (*Chem. News* 24, 100, 172; *J. B.* 1871, 933) die zu reducirende Metalllösung in einen Platintiegel, der den negativen Pol bildet, und in dessen Mitte einen schraubenzieherförmig gewundenen Platindraht als positiven Pol; dieser Draht geht durch einen durchbohrten Porcellandeckel. Bei Bestimmung des Kupfers muß die Lösung stark sauer sein, bei der Nickelbestimmung ammoniakalisch. Diese Methode kann auch zur Trennung von Kupfer und Nickel dienen. Die Kupfer- und Nickelsalzlösung wird mit Salzsäure stark angesäuert und das Kupfer aus der sauren Lösung zuerst abgeschieden, hierauf wird die Flüssigkeit alkalisch gemacht und das Nickel reducirt. Zwei bis drei Grove'sche Elemente genügen. Ebenfalls läßt sich *Zink* auf diese Weise bestimmen; jedoch darf der Strom nicht zu stark sein, indem sich sonst das Metall beim Auswaschen oxydirt.

Zur *Bestimmung des Kupfers, Kobalts, Nickels durch den galvanischen Strom* bedient sich die Mansfeld'sche Ober-Berg- und Hüttendirection in Eisleben (*Zeitschr. anal. Chem.* 1872, 1 bis 16; *J. B.* 1872, 912) modificirter Meidinger'scher Elemente, von denen je 6 zu einer Batterie vereinigt werden. Während das Kupfer aus salpetersaurer Lösung, werden Nickel und Kobalt aus ammoniakalischer oder schwefels. Lösung vollständig gefällt.

Zur *Darstellung von Diphenyl* hat A. Christomanos (*Gazz. chim. ital.* 1875, 402; *J. B.* 1875, 397) den elektrischen Strom angewandt. Während Natrium in der Kälte nur sehr langsam auf Monobrombenzol reagirt, wirkt es rasch ein, wenn man die beiden Elektroden von 2 Bunsen'schen Elementen in die Lösung desselben in Benzol eintaucht. Zink läßt Monobrombenzol beim Erhitzen damit auf 154° unverändert, wirkt aber sofort darauf ein unter Bildung von Diphenyl und Bromzink, wenn man es als positiven Pol einer galvanischen Kette einführt.

Technische Anwendung hat die *Elektrolyse* gefunden in der Ueberziehung eines Metalls oder überhaupt eines die Elektricität leitenden Gegenstandes, welcher den negativen Pol eines galvanischen Elements bildet, mit einer dünnen Schicht eines anderen Metalls, welches in der zu elektrolysirenden Flüssigkeit gelöst ist und um letztere in ihrer Zusammensetzung unverändert zu erhalten auch den positiven Pol bildet. Zum *Vergolden* wird der geeignet hergerichtete Gegenstand als Kathode eines galvanischen Elements in eine Goldlösung (1 g Cyangold auf 10 g Cyankalium und 200 g Wasser) gehängt, während ein Goldblech die Anode bildet. Kupfer, Silber, Bronce, Messing können direct vergoldet werden, hingegen hat man Eisen, Stahl, Zinn, Zink, Blei zuvor mit einem Kupferüberzug zu versehen, was ebenfalls auf galvanischem Weg geschehen kann. — Zum *Versilbern* setzt man das Bad aus 1 g Cyansilber auf 10 g Cyankalium und 250 g Wasser zusammen. — Das *Vernickeln* von Gebrauchs- und Haushaltungsgegenständen wird jetzt in großem Maaßstabe vorgenommen. Zum Vernickeln von Metallen verwendet man zweckmäßig ein Bad von schwefels. Nickeloxydul-Ammoniak. Eisen muß vor der Vernickelung verkupfert werden.

Wach u. A. hatten gefunden, daß sich das Kupfer auf galvanischem Wege unter gewissen Umständen in cohärentem Zustande niederschlagen lasse. Aber Jacobi (*Die Galvanoplastik*, Petersburg 1840; *im Ausz. Polytechn. J.* 75, 110) und wie es scheint gleichzeitig Spencer (*Polytechn. J.* 75, 34; 77, 343) zeigten, daß das Kupfer, in dieser festen Gestalt an leitende Körper niedergeschlagen, sich genau in alle Vertiefungen ihrer Oberfläche einsenkt und dann von ihnen getrennt einen scharfen Abdruck liefert, und erfanden so die *Galvanoplastik*. — Will man eine Nachbildung

eines Reliefs machen, so hat man von diesem zuerst einen vertieften Abdruck, das Negativ, herzustellen und diesen leitend zu machen. Man benutzt dazu entweder geschmolzenes Stearin, bei Gypsformen, welches aufgegossen wird, oder Guttapercha, bei Metallplatten und Holzstöcken, welche man durch Erwärmen weich macht und dann auf das Relief stark aufpresst. Schließlich wird das so erhaltene Negativ durch einen feinen Ueberzug von sehr fein gemahlenem Graphit leitend gemacht und als Kathode in eine concentrirte Lösung von Kupfervitriol eingehängt, während eine Kupferplatte die Anode bildet. Der Graphitüberzug reicht hin, um das Ablösen des Ueberzugs von der Form zu ermöglichen. Ist die Form selbst von Metall, so wird sie, um das Anhaften des Kupferniederschlags zu verhüten, mit einem dünnen Ueberzug von Oel oder Fett versehen, wie er zurückbleibt, wenn man das Oel mit einem trockenen Lappen abwischt. (Nach G. Recknagel's *Experimentalphysik* 1876, 425).

Elektricitätsleitung.

Verschiedene Körper verhalten sich hinsichtlich der *Fortleitung der Elektricität* in ganz verschiedener Weise.

Man unterscheidet zunächst

Leiter	und	*Nichtleiter*.
Metalle,		Eis,
Holzkohle,		Kautschuk,
Graphit,		Trockene Luft,
Säuren,		Seide,
Wasser,		Glas,
		Wachs,
Thiere,		Schwefel,
Salzlösungen.		Harze,
		Bernstein,
		Schellack.

Eine scharfe Grenze zwischen diesen beiden Klassen läßt sich nicht ziehen.

Für die *Elektricitätsleiter* ist der verschiedene Grad der Leitungsfähigkeit oder die verschiedene Größe des Leitungswiderstands aus nachfolgenden Zusammenstellungen ersichtlich, welche entnommen sind G. Recknagel's *Experimentalphysik* 1876, 459.

Leitungswiderstand c und Leitungsfähigkeit $\frac{1}{c}$ fester Körper bei 0°.

	Leitungs-widerstand.	Leitungs-fähigkeit.		Leitungs-widerstand.	Leitungs-fähigkeit.
Quecksilber	1·00	1	Kupfer	0·016	63
Wismuth	1·33	0·75	Silber	0·015	67
			Die vorstehenden Werthe sind von Matthiessen (*J. B.* 1858, 108), die nachstehenden von Jamin.		
Antimon	0·36	3	Strontium	0·25	4
Neusilber	0·21	5	Palladium	0·13	8
Blei	0·20	5	Lithium	0·10	10
Zinn	0·13	8	Kalium	0·09	12
Eisen	0·099	10	Calcium	0·08	12
Platin	0·092	11	Cadmium	0·07	14
Zink	0·057	18	Magnesium	0·07	14
Messing	0·051	20	Natrium	0·05	21
Gold	0·021	48			

Mit steigender Temperatur nimmt die Leitungsfähigkeit der Metalle ab. Es wächst z. B. der Widerstand des Quecksilbers für jeden Grad um 0·00095 des Widerstands bei 0°, der des Neusilbers um 0·0004, der der übrigen Metalle sogar um 0·0004 des Normalwerthes. (Nach G. Recknagel's *Compendium der Experimentalphysik* 1876, 459).

Der *Einfluß der Wärme auf die elektrische Leitungsfähigkeit* ist von mehreren Physikern wie Lenz, Becquerel, Arendtsen, untersucht worden. Namentlich aber ist durch eine Reihe von Bestimmungen von Matthiessen und v. Bose (*Pogg.* 115, 353), welche die Leitungsfähigkeit von 10 verschiedenen reinen Metallen, nämlich Silber, Kupfer, Gold, Zink, Cadmium, Zinn, Blei, Arsenik, Antimon und Wismuth untersuchten, das merkwürdige Resultat hervorgegangen, daß die Verminderung der elektrischen Leitungsfähigkeit bei einer Erwärmung von 0° bis 100° für alle genannten Metalle die nämliche ist, nämlich durchschnittlich 29·307 Proc. Der Leitungs*widerstand* wächst also bei der nämlichen Temperaturerhöhung um 41·46 Proc., d. h. in einem etwas stärkeren Verhältniß als die Temperaturerhöhung (36·6 Procent), wenn man die Temperatur von dem absoluten Nullpunkte aus (—273°) rechnet. Später haben Matthiessen und Vogt (*Pogg.* 118, 437) gefunden, daß unter den reinen Metallen das Eisen eine Ausnahme bildet, indem die Leitungsfähigkeit hier bis mehr als 38 Proc. abnehmen kann.

Die *Leitungsfähigkeit vieler Metalle in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur* innerhalb der Grenzen von 0° bis 860° (Schmelzpunkt des Cadmiums) hat R. Benoit (*N. Arch. ph. nat.* **51**, 284; *J. B.* 1874, 136) untersucht. Es ergab sich, daß bei allen Metallen der Widerstand mit der Temperatur wächst; bei Zinn, Blei, Zink wurde dieses Verhalten bis zu ihrem Siedepunkt festgestellt. Am stärksten wächst der Widerstand bei Stahl und Eisen. Bei Letzterem verdoppelt er sich bei 180°, vervierfacht sich bei 430° und ist bei 860° ungefähr 9mal so groß, als bei 0°. Bei allen übrigen Metallen nimmt die Leitungsfähigkeit um so rascher ab, je niedriger ihr Siedepunkt ist. Während Platin und Palladium ihren Widerstand erst bei 450°, bez. 400° verdoppeln, geschieht dieß bei Blei, Zink, Cadmium, Thallium, Zinn schon zwischen 230 und 200°. In Legirungen ist die Zunahme immer geringer als in den constituirenden Metallen.

Durch das längere *Durchleiten eines Stroms durch Eisen- oder Stahlstäbe* wird deren Widerstand etwas (bis zu 0·001) vermehrt, und zwar in ersteren stärker als in letzteren. Daß diese Wirkung von der Richtung der Molekularmagnete in diesen Metallen herrührt, folgt aus den Extraströmen, die bei Stromschließung und Unterbrechung in ihnen beobachtet werden können. H. Herwig (*Pogg.* **153**, 115; *J. B.* 1874, 136).

Bei einer großen Anzahl natürlicher und künstlicher *Schwefelmetalle* in gut ausgebildeten Krystallen und derben Stücken fand F. Braun (*Pogg.* 1874, **153**, 556; *J. B.* 1874, 138), daß der *Leitungswiderstand* derselben *gegen Elektricität* verschieden war mit der Richtung der Intensität und Dauer des Stroms, mit Abweichungen bis zu 30 Proc. des ganzen Werths.

Die elektrische Leitfähigkeit verschiedener *Hölzer* ist nach Th. du Moncel (*Compt. rend.* **79**, 41, 110, 154, 296, 356, 591; *J. B.* 1874, 137) fast ausschließlich durch deren Wassergehalt bedingt und folgt daher dem Stande des Hygrometers bei harten Hölzern träger, bei weichen weniger träg.

Leitungsfähigkeit geschmolzener Metalle. Der Leitungswiderstand des geschmolzenen *Wismuths* ist etwas größer als der des festen. Matteucci (*Compt. rend.* 1855, 40, 541 u. 914). — Für *Natrium* und *Kalium* nimmt die Leitungsfähigkeit beim Schmelzen plötzlich oder doch sehr schnell ab. Matthiessen (*Pogg.* 1857, 100, 188). — *Zinn* zeigt eine allmähliche Zunahme des Widerstandes bis zu seinem Schmelzpunkt und beim Schmelzen eine sprungweise Erhöhung desselben, wie Kalium und Natrium, und bei zunehmender Erwärmung eine allmähliche Abnahme des Wachsens des Widerstands. Siemens (*Pogg.* 1861, 113, 99). — Geschmolzenes *Blei* verhält sich ebenso. Matthiessen (*Pogg.* 1862, 116, 379). — Ist die Leitungsfähigkeit von reinem Quecksilber bei 21° = 1, so ist bei der Temperatur t die Leitungsfähigkeit folgender Metalle nach L. de la Rive (*Compt. rend.* 1863, 57, 698):

	t = 358	t = 440	t = 860	t = Schmelzpunkt fest:	flüssig:
Zinn	1·88	—	1·42	4·4	2·0
Wismuth . . .	0·70	—	0·596	0.43	0·73
Zink	—	2·58	—	5·2	2·6
Blei	0·958	—	0·771	1·9	1·0
Cadmium . . .	—	2·62	—	5·0	2·8
Antimon . . .	—	—	0·783	0·59	0·84.

Die Leitungsfähigkeit nimmt also beim Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand bei Zinn, Zink, Blei, Cadmium ab, bei Wismuth und Antimon zu. Bei den geschmolzenen Metallen vermindert sich die Leitungsfähigkeit mit steigender Temperatur. (Aus G. WIEDEMANN's *Lehre vom Galvanismus 1874, 2. Aufl.*, 314).

Das *elektrische Leitungsvermögen geschmolzener Salze* in der Nähe ihres Schmelzpunkts hat F. BRAUN (*Pogg.* 1874, 154, 161; *Deutsche Ges. Ber.* 1874, 958; *J.-B.* 1874, 137) bestimmt. Setzt man das Leitungsvermögen des Quecksilbers bei 0^0 = 100 Millionen, bei welcher Einheit die bestleitende Schwefelsäure die Zahl 7700 bekommt, so fanden sich der Größe nach geordnet die Leitungsvermögen: von $PbCl^2$ = 32200; $NaNO^3$ = 11475; $AgNO^3$ = 8688 (dasselbe eben erstarrt = 4120); NaCl = 8660; KNO^3 = 6500; Na^2SO^4 = 3680; $SrCl^2$ = 2260; K^2CO^3 = 2150; $ZnCl^2$ = 85·9 (dasselbe eben erstarrt = 8·68). Zwischen den Leitungsfähigkeiten der geschmolzenen Salze und derjenigen ihrer wässerigen Lösungen zeigt sich kein durchgehender Parallelismus. Im Allgemeinen übersteigen die Leitungsfähigkeiten geschmolzener Salze diejenigen ihrer Lösungen. Leitungsfähigkeiten wie 32200 bei Chlorblei sind bei Lösungen nicht bekannt. Dagegen steht wieder $ZnCl^2$ sehr unter den Lösungen im Allgemeinen sowohl, als auch insbesondere seiner eigenen wässrigen Lösung.

Ein Zusammenhang der galvanischen Leitungsfähigkeit geschmolzener Salze mit sonstigen physikalischen Eigenschaften (Cohäsion, Schmelzpunkt, specifisches Gewicht, Zähigkeit) oder mit chemischen Eigenschaften (Molekulargewicht, Molekularvolum, Valenz der Metalle des Salzes, Zersetzungswärme) ist nicht erkennbar. Nicht einmal läßt sich durchgehends sagen, daß die besser leitenden geschmolzenen Salze auch besser leitende Lösungen geben, mögen in gleichen Volumen der Lösung gleiche Gewichte oder gleiche Volume Salz aufgelöst sein. An eine Vertheilung des Stromes unter Lösungmittel und Salz nach dem Verhältniß der Leitungsfähigkeiten kann nicht gedacht werden, mag man voraussetzen, das Salz ginge in die Lösung ein mit der Leitungsfähigkeit, welche ihm im geschmolzenen Zustand zukommt, oder mit einer wegen der niedrigen Temperatur geringeren Leitungsfähigkeit. Man wird so zu der Annahme hingedrängt, daß sich in der Lösung neue complicirtere Moleküle bilden, welche mit ganz anderen Eigenschaften begabt sind und denen die Rolle des Elektricitätsübertragers zufällt. (Vergl. S. 734.)

Die *galvanischen Widerstände wässriger Lösungen* von Schwefelsäure, Zink- und Kupfervitriol, schwefels. Magnesia und Salzsäure sind untersucht worden von PAALZOW (*Berl. Akad. Ber.* 1868, 486; *J. B.* 1868, 91):

Zusammensetzung der Lösung.	Temperatur.	Widerstand im Vergleich mit Quecksilber.	
H^2SO^4	15^0	96950	
$H^2SO^4 + 14H^2O$.	19	14157	Minimum
$H^2SO^4 + 13H^2O$.	22	13310	Minimum
$H^2SO^4 + 499H^2O$.	22	184773	

Zusammensetzung der Lösung.	Temperatur.	Widerstand im Vergleich mit Quecksilber.
$ZnSO^4 + 33H^2O$.	23°	194400
$ZnSO^4 + 24H^2O$.	„	191000 Minimum
$ZnSO^4 + 107H^2O$.	„	354000
$CuSO^4 + 45H^2O$.	22°	202410
$CuSO^4 + 105H^2O$.	„	339341
$MgSO^4 + 34H^2O$.	„	199180
$MgSO^4 + 107H^2O$.	„	324600
$HCl + 15H^2O$.	23°	13626
$HCl + 500H^2O$.	„	86679.

Bezüglich des Widerstandes von Gemischen zweier Flüssigkeiten überzeugte sich PAALZOW durch besondere Versuche, daß der Widerstand demjenigen der besser leitenden näher liegt. — Ein Zusammenhang zwischen Elektricitäts- und Wärmeleitung besteht nicht.

Leitungswiderstand c und Leitungsfähigkeit $\frac{1}{c}$ einiger Flüssigkeiten bei 20°; Quecksilber = 1.

Flüssigkeit.	Leitungswiderstand.	Leitungsvermögen.
Verdünnte Schwefelsäure, specif. Gew. 1·01 . . .	131600	0·000008
„ „ „ „ 1·05 . . .	34300	0·000030
„ „ „ „ 1·10 . . .	18400	0·000056
„ „ „ „ 1·23 . . .	12600 Min.	0.000080 Max.
Käufliche Salpetersäure	16000	0·000063
Kupfervitriollösung, 2 Thl. Salz auf 10 Thl. Wasser	170000	0·0000059
Zinkvitriollösung, 3 „ „ „ 10 „ „	220000 Min.	0·0000046 Max.
Jodkaliumlösung, 30 „ „ „ 250 „ „	160000	0·0000063
Kochsalzlösung, gesättigt bei 10°	57000	0·000017
Wasser	14000000	0·000000007

Bei wachsender Temperatur nimmt die Leitungsfähigkeit der Flüssigkeiten nicht unerheblich zu, so daß nach BEETZ's Versuchen die bestleitende Zinkvitriollösung, welcher bei 20° die Zahl $\frac{46}{10^7}$ entspricht, bei 50° das Leitungsvermögen $\frac{87}{10^7}$ besitzt. (Nach G. RECKNAGEL's *Compendium der Experimentalphysik* 1876, 461).

Den *Leitungswiderstand sehr schlecht leitender Flüssigkeiten* hat A. OBERBECK (*Pogg.* 155, 595; *J. B.* 1875, 111) bestimmt. Als Einheit diente der Widerstand einer concentrirten neutralen Lösung von Kupfervitriol. Destillirtes Wasser gibt keine constanten Resultate, weil die geringsten Mengen beigemischter Salze bedeutende Aenderungen bewirken (vergl. S. 728). Eine Sorte hatte den Widerstand 390, bei anderem, vermuthlich reinerem, wurde ein fünfmal so großer Widerstand gefunden. Jenes mit 0·033 Proc. Kochsalz in Lösung ergab den Widerstand 54, mit eben so viel Salmiak 40; das Gemisch beider zu gleichen Theilen 47, also das arithmetische Mittel. Der Widerstand des

Alkohols ist = 13000, des Aethers = 40000, des Schwefelkohlenstoffs noch bedeutend größer. Der Widerstand des Wassers von 390 sinkt durch Zusatz von 0·1 Proc. $CdBr^2$ auf 52, von 0·1 Proc. $CuCl^2$ auf 30, 5 Proc. $CuCl^2$ auf 1; der des Alkohols durch 0·1 Proc. $CdBr^2$ auf 1090, 0·1 Proc. $CuCl^2$ auf 243, 5 Proc. $CuCl^2$ auf 25.

Das bis jetzt vorliegende Material über die *Stromarbeit im Innern der Elektrolyte* im Allgemeinen und über das *elektrische Leitungsvermögen von Lösungen* im Besonderen ist sehr unvollständig und zum großen Theile ungenau, auch sind die Messungen mit wenigen Ausnahmen nicht auf eine genügend definirte Einheit bezogen, so daß bis jetzt nur ein geringer Anhalt für allgemeinere Gesichtspunkte geboten wird. So viel hat sich freilich bereits herausgestellt, daß die Verhältnisse nicht einfach sind, und es wird demnach, um sie zu zergliedern, zweckmäßig sein, mit einfachen chemischen Verbindungen zu beginnen und diese gruppenweise zu untersuchen.

Mit einer Arbeit über das *elektrische Leitungsvermögen der Chloride der Alkalimetalle und alkalischen Erdmetalle, sowie der Salpetersäure in wässrigen Lösungen* haben F. Kohlrausch und Grotrian (*Göttinger Nachrichten* 1874, 405 bis 418) eine geordnete Experimentaluntersuchung angefangen über die Stromarbeit im Inneren der Elektrolyte. Zur Widerstandsmessung diente die Methode der rasch wechselnden Ströme (*Göttinger Nachrichten* 1869, *Nov.* 14; dann *Pogg. Jubelbd.* S. 290 und *Pogg.* 151, 378). Dieselbe läßt an Genauigkeit und Einfachheit nichts zu wünschen übrig, gewährt einen merklich vollständigen Ausschluß der Polarisation der Elektroden, welche bei dem Gebrauch constanter Ströme der genauen Messung der Stromarbeit in zersetzbaren Leitern hinderlich war. Nach besonderen Versuchen folgt die Arbeit der Wechselströme denselben Gesetzen wie die von einem constanten Strom. (Siehe die Ergebnisse auf S. 729 ff.).

Das *elektrische Leitungsvermögen des Wassers* hat F. Kohlrausch (*Münch. Akad. Ber.* 1875, 3, *math.-phys. Klasse,* 284 bis 287) untersucht. Dasselbe wird in hohem Maaße durch äußerst geringe chemisch kaum nachweisbare Verunreinigungen vergrößert. Deßhalb war es von vornherein wahrscheinlich, daß auch die kleinsten der bis jetzt vorliegenden Zahlen nur obere Grenzen für k darstellen. Als solche wurden, auf Quecksilber bezogen, gefunden von Magnus (*Berl. Akad. Ber.* 1861, 872) bei 20° $k \cdot 10^{10} = 1{\cdot}33$, von Quincke (*Pogg.* 154, 22) bei 15·5° $k \cdot 10^{10} = 2{\cdot}16$. Kohlrausch hat deßwegen versucht, durch Sorgfalt in der Darstellung reinen Wassers zu noch kleineren Werthen und vielleicht zu einem bestimmten Grenzwerth zu gelangen. Er destillirte dasselbe Wasser folgeweise über übermangansaures Kali, Aetzkali und saures schwefelsaures Kali, um organische Verbindungen zu zerstören, Säuren und Ammoniak zurückzuhalten. Das so gewonnene Wasser wurde dann noch einmal durch einen Platin-Kühler destillirt, von welchem es gleich in eine Platinschale tropfte, in der man den Widerstand sofort bestimmte. Die Innenfläche dieser Schale bildete nämlich die eine Elektrode, eine concentrisch angebrachte kleinere Schale die zweite. Der Quecksilber-Widerstand des zwischenliegenden Raumes war empirisch ermittelt worden.

Die so gewonnenen Leitungsvermögen schwankten erheblich, blieben aber stets unter 1,3; der kleinste erreichte Werth ist in der That 2- bez. 3mal kleiner als die oben angeführten Zahlen. Er betrug für 22° $k \cdot 10^{10} = 0{\cdot}72$. Aber auch von dieser Zahl kann noch nicht behauptet werden, daß sie wirklich das elektrische Leitungsvermögen des reinen Wassers darstellt. Durch rasches Destilliren nämlich wurde das Leitungsvermögen vergrößert, jedenfalls wegen mitgerissener flüssiger Theile. Anderseits aber verbot sich aus zwei Gründen eine beliebig langsame Destillation. Denn erstens zeigte das bereits sehr reine Wasser in der Retorte, trotz eingeworfener Stückchen Platin, bei langsamem Sieden leicht Siedeverzüge. Zweitens aber mußte man die Operation auch deßwegen beschleunigen, weil das Destillat durch bloßes Stehen in der Platinschale alsbald ein größeres Leitungsvermögen anzunehmen begann.

Obwohl also das obige Wasser zu dem reinsten jemals dargestellten gehören dürfte, so läßt sich doch nicht behaupten, daß es vollkommen rein gewesen, und daß nicht der Werth k = 0·000000000072 ebenfalls nur als eine obere Grenze anzusehen sei. Für die Praxis gibt freilich auch diese Zahl dem Wasser die Bedeutung eines galvanischen Nichtleiters, denn man kann leicht überschlagen, daß eine Säule obigen Wassers von 1 mm Länge denselben Widerstand darbietet, wie eine Kupferleitung von gleichem Querschnitt und von einer Länge etwa gleich dem Durchmesser der Mondbahn. Auch leitete *käuflicher absoluter Alkohol* etwa 4mal besser als obiges Wasser. Erneuerte Destillation brachte den Alkohol auf $k \cdot 10^{10} = 0·34$, also immer noch die Hälfte von obiger Zahl. *Aether* freilich zeigte $k \cdot 10^{10} < 0·01$.

Es seien einige Proben von der beispiellos empfindlichen Reaction auf die Reinheit des Wassers durch sein Leitungsvermögen mitgetheilt: Durch bloßes Stehen in der Platinschale unter dicht schließender Glasglocke stieg das Leitungsvermögen eines Destillates von $k \cdot 10^{10} = 0·77$ an in 5 Stunden auf 1·5, in 20h auf 3·5, in 80h auf 8·6, in 44 Tagen bis auf 30. — Tabakrauch vermehrte das Leitungsvermögen binnen kurzer Zeit in auffälliger Weise. — Ja, als man versuchte, das Wasser unter der Luftpumpe auf einen Einfluß gelöster Gase zu prüfen, zeigte sich nach dem Evacuiren eine beschleunigte Zunahme des Leitungsvermögens, welche offenbar von den flüchtigen Säuren des etwas ranzigen Fettes herrührte. — Ein Milliontel H^2SO^4 oder HNO^3 (d. h. ein Tropfen in etwa 60 Liter) bewirkt ferner im Wasser ungefähr das 10fache von obigem Leitungsvermögen. — Endlich verdient bemerkt zu werden, daß die Destillation eines Wassers durch einen Platinkühler $k \cdot 10^{10} = 2·4$, durch einen Gaskühler aber den dreifachen Werth 7·3 ergab.

Es ist hiernach erklärlich, daß die meisten Angaben über das Wasser vielfach größere Leitungsvermögen enthalten, als die hier gefundene oder auch als die von Magnus und von Quincke mitgetheilte Zahl. Anderseits sieht man, ein wie bequemes und empfindliches Reagens auf die Reinheit des Wassers der Chemiker in dem elektrischen Leitungsvermögen besitzen würde. Die Abwesenheit von sämmtlichen unorganischen Körpern und voraussichtlich von der Mehrzahl organischer Substanzen im Wasser, bis zu jeder chemisch in Betracht kommenden Grenze, läßt sich auf diesem Wege leicht feststellen.

Verschiedene untersuchte Schnee- und Regenwässer ergaben Leitungsvermögen zwischen $k \cdot 10^{10} = 4·1$ und 19·8. Fortgesetzte Beobachtungen hierüber könnten, indem sie den einfachsten und empfindlichsten Maaßstab für eine mittlere Reinheit des Niederschlags geben, ein meteorologisches Interesse gewähren.

Die Beobachtungen über das *elektrische Leitungsvermögen der Chloride der Alkalien und alkalischen Erden* von Kohlrausch und Grotrian (*Göttinger Nachrichten*, *5. Aug. 1874*, 405 bis 418) beziehen sich auf 35 verschiedene Lösungen derselben und liefern die Abhängigkeit der Leitungsvermögen vom Salzgehalt (nur das Chlorlithium ist bloß in verdünnteren Lösungen untersucht) und von der Temperatur von 0° bis 40°.

Das Beobachtungs-Material wurde im Interesse der Uebersichtlichkeit von vorn herein so angeordnet, daß es in Tabellen zusammengestellt eine bequeme Vergleichung gestattet. Die beobachteten Lösungen hatten nahe die Procentgehalte 5, 10 .... (resp. bei der Salpetersäure 6·2, 12·4 ...) und ungefähr die Temperaturen 0°, 18° und 40°, so daß die Umrechnung auf genau diese Verhältnisse keine Unsicherheit mit sich brachte. Die specifischen Gewichte (für 18°; Wasser von 4° gleich Eins) bieten eine zweite, von der Analyse unabhängige Definition jeder Lösung.

Die unten mitgetheilten elektrischen Leitungsvermögen k beziehen sich alle auf dasjenige des Quecksilbers von 0° als Einheit. Der Widerstand einer Flüssigkeitssäule von 1 □mm Grundfläche und 1 mm Länge in absolutem Maaße, wird gefunden $= \frac{9717000}{k} \frac{\text{mm.}}{\text{Sec.}}$. Es ist dies in $\frac{\text{mm}^2 \cdot \text{mgr}}{\text{Sec.}^2}$ zugleich die Arbeit des Stromes Eins, welcher diese Säule durchfließt, in einer Secunde.

Kaum irgend eine Eigenschaft der Körper hängt in so hohem Maaße von der Temperatur ab, wie das Leitungsvermögen der Elektrolyte, welches in mittlerer Temperatur bis zu 10mal so stark von der Wärme beeinflußt wird, als der Druck eines Gases. Ohne genaue Temperatur-Angabe haben deßwegen Widerstandsbeobachtungen von Flüssigkeiten nur beschränkten Werth. Aber auch abgesehen hiervon ist der Einfluß der Temperatur gerade wegen seiner ungewöhnlichen Größe von besonderem Interesse, denn es folgt daraus, daß die elektrochemische Stromarbeit mit dem Wärmezustand der Flüssigkeit in einer innigen Beziehung steht, deren Verfolgung einen werthvollen Aufschluß über das Wesen der Elektrolyse liefern kann. Die Beobachtungen jeder Lösung sind in die Form zusammengefaßt

$$k_t = k_0 (1 + \alpha t + \beta t^2),$$

wo k_t das Leitungsvermögen bei der Temperatur t bedeutet. Außer diesen Constanten k^0, α und β findet sich in der folgenden Tabelle das mit 10^8 multiplicirte Leitungsvermögen bei 18°, sowie endlich unter $\left(\frac{1}{k}\frac{dk}{dt}\right)_{18}$ die Zunahme für 1°, in der Nähe von 18°, ausgedrückt in Bruchtheilen des Leitungsvermögens bei 18°. Die Procente bedeuten Gewichtstheile wasserfreien Salzes, in Gewichtstheilen der Lösung. Die specifischen Gewichte gelten für 18°.

Die für *Schwefelsäure* und *Salzsäure* beigefügten Werthe sind einer früheren Untersuchung von O. Grotrian (*Pogg.* 1874, **151**, 378 bis 398) entnommen.

Die mit einem * bezeichneten Lösungen sind nicht analysirt worden, sondern ihr Gehalt wurde nach dem specifischen Gewicht aus den „Tabellen für Chemiker" von

Procente.	Specif. Gewicht.	$10^8 k_0$	α	β	$10^8 k_{18}$	$\left(\frac{1}{k}\frac{dk}{dt}\right)_{18}$
$NaCl$						
5%	1·0346	402	0·0292	+0·000110	628	0·0212
10	1·0710	729	290	102	1132	212
15	1·1089	998	279	110	1535	207
20	1·1482	1177	290	108	1830	211
24	1·1802	1239	311	111	1979	220
KCl						
5%	1·0309	426	0·0271	+0·000078	645	0·0198
10	1·0639	865	249	065	1271	186
15	1·0978	1313	233	058	1889	177
21	1·1410	1873	217	039	2628	165
$LiCl$						
5%	1·0274	431	0·0308	+0·000110	685	0·0218
10	1·0562	731	288	118	1139	212
NH^4Cl						
5%	1·0142	572	0·0266	+0·000074	859	0·0195
10	1·0289	1139	242	068	1661	183
15	1·0430	1711	221	053	2419	169
20	1·0570	2251	218	019	3147	161
25	1·0724				3765	155
$CaCl^2$						
5	1·0409	386	0·0292	+0·000093	601	0·0209
10	1·0853	700	274	094	1067	202
(15)	1·1312	940			1407	197
20	1·1795	1078	260	094	1616	196
25	1·2306	1095	275	082	1665	200
30	1·2843	1009	273	138	1550	210
35*	1·3420	793	309	164	1277	229

Procente.	Specif. Gewicht.	$10^8 k_0$	α	β	$10^8 k_{18}$	$\left(\frac{1}{k}\frac{dk}{dt}\right)_{18}$
$MgCl_2$						
5	1·0416	404	0·0297	+0·000123	639	0·0217
10	1·0861	664	300	106	1048	215
(15)	1·1295				1250	220
20*	1·1765				1311	230
(25)	1·2257				1220	247
30*	1·2780	570	367	305	992	270
34	1·3212				713	303
$BaCl_2$						
5	1·0446	234	0·0291	+0·000097	364	0·0209
10	1·0940	448	279	084	686	202
15	1·1475	654	264	087	983	196
(20)	1·2051	833			1239	192
24	1·2564	972	249	082	1435	189
$SrCl_2$						
5	1·0443	290	0·0293	+0·000098	452	0·0210
10	1·0931	544	273	104	829	203
15	1·1456				1151	
(20)	1·2023				1398	
22	1·2259				1480	
HNO_3						
6·2	1·0346	2118	0·0218	−0·000037	2924	0·0148
12·4	1·0717	3731	204	−0·000025	5072	143
(18·6)	1·1105	4830			6460	138
24·8	1·1525	5402	184	−0·000003	7185	138
31·0	1·1946	5462	190	−0·000008	7319	140
37·2	1·2372	5206	198	−0·000001	7062	146
(43·4)	1·2786	4790			6550	152
49·6	1·3190	4274	212	+0·000020	5935	158
(55·8)	1·3560	3770			5290	161
62·0	1·3871	3296	232	−0·000003	4646	163
H_2SO_4						
7·759		2239·6	0·01907	−0·00006442		
15·023		3940·7	0·01950	5059		
20·434		4678·6	0·02249	6074		
29·161		5217·6	0·02205	1619		
41·474		4485·3	0·02663	0161		
46·174		4005·6	0·02830	+0·00000403		
50·062		3569·7	0·02801	2999		
54·706		3012·5	0·02870	4745		
95·327		594·5	0·03440	+0·00028588		
HCl						
	1·0300	2194·6	0·02274			
	1·0425	3399·8	0·02209			
	1·0890	5362·7	0·02122			
	1·1110	5515·6	0·02114			
	1·1395	5315·3	0·02061			
	1·1510	5184·2	0·01991			

R. Hoffmann entnommen. Die Leitungsvermögen etc. zu den eingeklammerten Procentgehalten wurden aus einer graphischen Darstellung der Resultate interpolirt und sind hie und da auf einige Einheiten der letzten Stelle unsicher.

Die Abhängigkeit des Leitungsvermögens der Chloride von der Temperatur zeigt nach Obigem in mehrfacher Beziehung eine große Einfachheit. Die durchgängig geringe Größe des Coëfficienten β beweist,

daß bei allen Lösungen das Leitungsvermögen mit der Temperatur nahe gleichmäßig wächst; das positive Vorzeichen von β, daß die kleinen Abweichungen sämmtlich in einer Beschleunigung bestehen.

Man kann bei einer so starken Abhängigkeit, wie sie hier vorliegt (bei welcher 30° Temperatur-Erhöhung das Leitungsvermögen beiläufig verdoppeln), dieses nahe gleichmäßige Wachsthum keineswegs a priori vermuthen. Es ist aber auch an Lösungen von Zinkvitriol beobachtet worden (Beetz, *Pogg.* 117, 21), und scheint eine allgemeine Eigenschaft der flüssigen Leiter zu sein. Nur zähflüssige Körper, wie die concentrirteren Lösungen von Chlorcalcium, Chlormagnesium und Schwefelsäure zeigen eine größere Ungleichmäßigkeit.

Eine fernere sehr merkwürdige Thatsache ist die nahe gleiche Größe der Temperatur-Coëfficienten für die verschiedenen Chloride in verdünnter Lösung. Diejenigen bei 18° z. B. liegen für alle 5-procentigen Lösungen zwischen $\frac{1}{46}$ (für LiCl) und $\frac{1}{52}$ (für NH^4Cl); die graphische Darstellung läßt vermuthen, daß sie bei weiterer Verdünnung noch näher aneinanderrücken, ja vielleicht sich derselben Grenze (etwa $\frac{1}{45}$) nähern. Und zwar kann diese Grenze nicht den Temperatur-Coëfficienten des reinen Wassers bedeuten, da dessen Leitungsvermögen überhaupt gegen die Zahlen der obigen Tabelle verschwindet. Auch der von Beetz beobachtete Temperaturcoëfficient der Zinkvitriollösung scheint sich bei größerer Verdünnung etwa derselben Grenze zu nähern.

Bei wachsendem Salzgehalt nehmen zuerst alle Temperatur-Coëfficienten ab. Später theilen sich die Körper in zwei Gruppen: KCl, NH^4Cl und $BaCl^2$ zeigen bis zu den größten Concentrationen eine Abnahme des Coëfficienten, der bei NH^4Cl den kleinsten Werth $\frac{1}{64}$ erreicht. NaCl, $CaCl^2$ und $MgCl^2$ dagegen haben ein Minimum zwischen 10 und 20 Proc., und von da an steigt der Coëfficient; bei $MgCl^2$ sogar bis $\frac{1}{33}$. Es scheint, daß diese gruppenweise Verschiedenheit mit einem Maximum des Leitungsvermögens bei dem Salzgehalt zusammenhängt, welches die letzteren Körper zeigen, aber nicht die ersteren. (Vgl. unten.)

Die *Salpetersäure* schließt sich der letzteren Gruppe an. Darin, daß das Vorzeichen von β von $-$ zu $+$ übergeht, stimmt sie mit der Schwefelsäure überein; jedoch ist die Ungleichmäßigkeit des Wachsthums zwischen 0 und 40° überhaupt klein. Die absolute Größe des Temperatur-Einflusses ist geringer als bei den Chloriden und ist nicht weit von der bei Salzsäure und Schwefelsäure beobachteten entfernt.

Betrachtet man zweitens die Abhängigkeit des Leitungsvermögens vom Gehalt an Salz oder Säure, so scheint das einzig Gemeinsame der untersuchten Körper in der Stetigkeit der Aenderung zu bestehen. Sowohl die absoluten Größen des Leitungsvermögens als die Gesetze, nach denen dasselbe vom Gehalt abhängt, sind von einer Mannigfaltigkeit, welche bei Körpern, die chemisch einander so nahe stehen, überrascht.

Ein Maximum haben $CaCl^2$ (bei 24 Proc.) und $MgCl^2$ (bei 20 Proc.); NaCl scheint sich einem solchen zu nähern; doch ist es fraglich, ob es dasselbe vor der Sättigung (26·5 Proc.) erreicht. Die Curve für $SrCl^2$ ist mäßig gekrümmt, diejenigen für $BaCl^2$ und NH^4Cl sind es noch weniger; bei KCl ist das Leitungsvermögen für 18° fast genau dem Salzgehalt proportional. Ja aus der Tabelle für 0° ist zu ersehen, daß bei dieser Temperatur das Leitungsvermögen der KCl-Lösung mit dem Procentgehalt etwas beschleunigt wächst, was bis jetzt an keiner Flüssigkeit bemerkt wurde.

Da das oben (S. 732) erwähnte Minimum des Temperaturcoëfficienten und das Maximum des Leitungsvermögens denselben Flüssigkeiten zukommen, so scheinen beide Eigenschaften einen inneren Zusammenhang zu haben.

Am schlechtesten leitet im Allgemeinen $BaCl^2$; bei Weitem am besten NH^4Cl, welches in 25procentiger Lösung etwa halb so gut leitet wie die bestleitende bekannte Säure und jedenfalls unter allen bekannten Salzen am besten. Es ist zu vermuthen, da die Löslichkeit des NH^4Cl mit der Temperatur erheblich zunimmt, daß eine bei 100° gesättigte Lösung mindestens ebenso gut leitet, wie die bestleitende Säure bei gleicher Temperatur. Danach würde den Säuren keineswegs eine so bevorzugte Stellung zukommen wie man allgemein annimmt. In galvanischen Säulen z. B. läßt sich eine nahe gesättigte Salmiaklösung gegenüber der stärksten zu diesem Zweck in Frage kommenden Schwefelsäure sogar mit Vortheil verwenden. — Auch an einem anderen Ammonium-Salz, nämlich dem salpetersauren Ammoniak hat WIEDEMANN (*Pogg.* 99, 228) ein großes Leitungsvermögen gefunden.

Merkwürdig ist noch das Verhalten des $MgCl^2$. Vergleicht man die Leitungsvermögen seiner Lösungen mit denen der anderen Chloride von gleichem Gehalt, so nehmen erstere in großer Verdünnung die zweite Stelle ein, bei 10 Proc. die fünfte und von 22 Proc. an die letzte.

Die *Salpetersäure* zeigt ein Maximum des Leitungsvermögens, nämlich für 18° bei einem Gehalt von 25 Proc. HNO^3. Schon früher wurde gefunden, daß auch der Schwefelsäure [F. KOHLRAUSCH und W. A. NIPPOLDT (*Pogg.* 1869, **138**, 385; *J. B.* 1869, 157)] und Salzsäure [O. GROTRIAN (*Pogg.* 1874, **151**, 390)] ein Maximum zukommt (siehe auch S. 735). Merkwürdig erscheint, daß diese Maximal-Leitungsvermögen aller drei Säuren nahe dieselbe Größe haben. Schon QUINCKE (*Pogg.* 144, 178) hat auf diese Uebereinstimmung aufmerksam gemacht.

Dagegen ist es nun offenbar von Interesse, die verschiedenen Körper in denjenigen Lösungen quantitativ zu vergleichen, in denen sie ohne Weiteres vergleichbar sind, d. h. in geringer Concentration. Denn das Leitungsvermögen des reinen Wassers ist im Vergleich mit obigen Zahlen merklich gleich Null zu setzen; der Verlauf der Curven zeigt, daß das Leitungsvermögen stetig wächst, also haben verdünnte Lösungen eine Grenze, welcher sich das Verhältniß des Leitungsvermögens zum Salzgehalt nähert. Sie möge das specifische Leitungsvermögen des Körpers in wässriger Lösung heißen. Drückt man die Beobachtungen für den Gehalt 0·05 und 0·10 (d. h. 5 und 10 Procent) in der Form aus $k = ap + bp^2$, so wird a mit großer Annäherung das soeben definirte specifische Leitungsvermögen darstellen. Dabei ist noch zu bemerken, daß es gleichgültig für a ist, ob man, wie hier immer geschehen, nach Gewichtstheilen, oder ob man, was gemäß der Definition des Leitungsvermögens rationeller ist, nach Volum-Theilen der Lösung rechnet, da für verdünnte Lösungen das Volum dem Gewicht gleich wird. Auch die Größe b, welche die anfängliche Abweichung von der Proportionalität bezeichnet, hat für jedes Salz eine bestimmte Bedeutung.

Es sollen hier nur die Resultate für 18° angeführt werden, da sie für die anderen Temperaturen sich sehr ähnlich gestalten. Man erhält für

		a		b
NaCl,	$k =$	$0{\cdot}000138\,p$	$-$	$0{\cdot}0000025\,p^2$
KCl,	$k =$	$0{\cdot}000131\,p$	$-$	$0{\cdot}0000004\,p^2$
LiCl,	$k =$	$0{\cdot}000160\,p$	$-$	$0{\cdot}0000046\,p^2$
NH^4Cl,	$k =$	$0{\cdot}000177\,p$	$-$	$0{\cdot}0000011\,p^2$
$CaCl^2$,	$k =$	$0{\cdot}000134\,p$	$-$	$0{\cdot}0000027\,p^2$
$MgCl^2$,	$k =$	$0{\cdot}000150\,p$	$-$	$0{\cdot}0000045\,p^2$
$BaCl^2$,	$k =$	$0{\cdot}000077\,p$	$-$	$0{\cdot}0000008\,p^2$
$SrCl^2$,	$k =$	$0{\cdot}000098\,p$	$-$	$0{\cdot}0000015\,p^2$
HNO^3,	$k =$	$0{\cdot}000534\,p$	$-$	$0{\cdot}00101\,p^2$.

Hiernach spricht sich der Gesammt-Charakter jeder Curve schon bei geringem Gehalt aus: die Körper, welche ein Maximum von k für eine bestimmte Concentration haben, zeichnen sich durch einen relativ großen Werth von b aus. (Es ist also zu vermuthen, daß auch LiCl ein Maximum zeigen wird).

Sucht man nun nach einem Zusammenhang des specifischen Leitungsvermögens a mit anderen physikalischen Eigenschaften der gelösten Körper, so bemerkt man leicht, daß für die Chloride die Größen a ungefähr in der umgekehrten Reihenfolge stehen, wie die Aequivalentgewichte A der wasserfreien Salze, so zwar, daß bei gleichen Mengen Chlor in der Lösung das Leitungsvermögen verdünnter Lösungen nicht sehr verschieden ist. Immerhin betragen die Abweichungen der Producte $A.a$ von ihrem Mittel bis zu 22 Procent. (Vgl. unten.) Dagegen springt noch eine andere Uebereinstimmung einer Anordnung in die Augen, nämlich nach den specifischen Gewichten s der wasserfreien Salze. Die Producte $s.a$ sind für die Chloride der Alkalien und alkalischen Erden bis auf höchstens 12 Proc. Abweichung vom Mittel constante Größen. Ist gleich diese Abweichung nicht unbeträchtlich, so erscheint doch eine so einfache Beziehung höchst bemerkenswerth. Sie würde, wenn sie streng richtig wäre, bedeuten, daß gleiche Volume der wasserfreien Salze in der Lösung ein gleiches Leitungsvermögen bedingen.

In der folgenden Tabelle sind die Salze nach den specifischen Leitungsvermögen a geordnet und mit ihren Aequivalentgewichten A und den specifischen Gewichten s zusammengestellt. Die letzteren entstammen theilweise den Abhandlungen, theilweise einer schriftlichen Auskunft von H. Schröder (*Pogg.* 106, 226; 107, 114; *Suppl.* 6, 58, *und eine Monographie*, 1873, Heidelberg).

Man kann $A.a$ das specifische Leitungsvermögen nach Aequivalenten, $s.a$ dasjenige nach Volumen nennen.

	a	A	$A.a$	s	$s.a$
$(NH^4Cl)^2$	0·000177	107	0·0190	1·53	0·000271
$(LiCl)^2$	160	85	136	2·04	326
$MgCl^2$	150	95	142	1.89	283
$(NaCl)^2$	138	117	162	2·16	298
$CaCl^2$	134	111	148	2·20	295
$(KCl)^2$	131	149	196	2·00	262
$SrCl^2$	098	158	156	2·95	289
$BaCl^2$	077	208	160	3·87	298.

Die Größe b endlich, welche die Krümmung der Curve bedingt, scheint bei den Chloriden im Allgemeinen mit der inneren Reibung der Lösungen in Beziehung zu stehen, soweit der Augenschein ein Urtheil über letztere Eigenschaft gewährt; die Flüssigkeiten mit großem b zeigen nämlich im Allgemeinen entschieden eine

größere Zähigkeit bei gleicher Concentration als die übrigen. (Vgl. Hankel, *Pogg.* 69, 263; Wiedemann, 99, 229 und Beetz 117, 17). Auf der anderen Seite ist hervorzuheben, daß die Salpetersäure auch in größerer Concentration noch eine sehr bewegliche Flüssigkeit ist, während sie doch (sowie auch die Salzsäure) ein großes b hat und eine Wiederabnahme des Leitungsvermögens schon von einem mäßigen Procentgehalt an zeigt. Es scheint also, daß noch andere Molekular-Eigenschaften als die Zähigkeit der Lösungen hier in Frage kommen.

Das *elektrische Leitungsvermögen der Säuren* hat F. Kohlrausch (*Münch. Akad. Ber.* 1875, 3, *math.-phys. Klasse*, 287 bis 305) an 59 verschiedenen wässrigen Lösungen untersucht. Aus den Beobachtungen wurde eine Tabelle für runde Mischungsverhältnisse abgeleitet, deren Zahlen die Genauigkeit der direkten Beobachtung bewahren. Die Procente beziehen sich auf 100 Gewichtstheile der Lösung. Die auf Wasser von 4° bezogenen specifischen Gewichte gelten bei H^2SO^4, $H^2C^2O^4$, $\bar{T}$ und $\bar{A}$ für 18·0°; bei den übrigen für 15°. Das Leitungsvermögen k gilt durchweg für 18·0°; als Einheit dient das Leitungsvermögen des Quecksilbers von 0°. Die letzte Spalte enthält unter $\frac{\Delta k}{k}$ die Zunahme des Leitungsvermögens auf 1° in Theilen des Leitungsvermögens bei 18°. Da die Zunahme aus Messungen bei 18° und 26° abgeleitet worden ist, so würde man die Bedeutung dieser Zahlen eigentlich durch $\frac{1}{k_{18}}\left(\frac{dk}{dt}\right)_{22}$ zu bezeichnen haben. Bei der Schwefelsäure sind bis zu 40 Proc. die von Grotrian gefundenen Temperaturcoëfficienten mitbenutzt worden. Die Zahlen zu den eingeklammerten Procentgehalten sind graphisch interpolirt worden.

Lösung.	Specif. Gewicht.	$10^8 k_{18}$	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$	Lösung.	Specif. Gewicht.	$10^8 k_{18}$	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$
H^2SO^4				H^2SO^4			
1 Proc.		429	0·0112	94		1001	280
2·5	1·0161	1020	0·0115	95	1·8368	958	279
5	1·0331	1952	0·0121	96		885	0·0280
10	1·0673	3665	0·0128	97	1·8390	750	0·0286
15	1·1036	5084	0·0136	100 Proc.	1·8354	80	0·0400
20	1·1414	6108	0·0145				
25	1·1807	6710	0·9154	HCl			
30	1·2207	6912	162	5 Proc.	1·0242	3693	0·0159
35	1·2625	6776	170	10	1·0490	5902	157
40	1·3056	6361	178	(15)	1·0744	6980	156
(45)	1·3508	5766	186	20	1·1001	7132	155
50	1·3984	5055	193	(25)	1·1262	6767	154
(55)	1·4487	4280	201	30	1·1524	6200	153
60	1·5019	3487	213	(35)	1·1775	5535	0·0152
65	1·5577	2722	230	40	1·2007	4826	
70	1·6146	2016	256	HBr			
75	1·6734	1421	291	5 Proc.	1·0322	1789	0·0153
78		1158	323	10	1·0669	3327	0·0153
80	1·7320	1032	349	15	1·1042	4630	0·0151
81		985	359				
82		947	365				
83		924	369				
84		915	369	HJ			
85	1·7827	916	365	5 Proc.	1·0370	1249	0·0158
86		926	357				
87		944	349				
88		965	339				
89		986	330				

Lösung.	Specif. Gewicht.	$10^8 k_{18}$	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$
H^2SO^4			
90	1·8167	1005	320
91		1022	308
92		1030	295
93		1024	285
H^3PO^4			
5 Proc.	1·0270	292	0·0100
10	1·0548	531	0·0104
(15)	1·0841	797	109
20	1·1151	1059	114
(25)	1·1472	1315	121
30	1·1808	1551	130
35	1·2160	1742	140
(40)	1·2530	1884	150
(45)	1·2921	1956	161
50	1·3328	1943	174
(55)	1·3757	1852	189
(60)	1·4208	1717	207
(65)	1·4674	1545	229
70	1·5155	1345	252
(75)	1·5660	1132	279
80	1·6192	917	309
85	1·6763	730	350
87	1·7001	663	0·0372
$H^2C^2O^4$			
3·5 Proc.	1·0156	476	0·0142
7·0	1·0326	734	0·0144

Lösung.	Specif. Gewicht.	$10^8 k_{18}$	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$
$\bar{T}$			
5 Proc.	1·0216	56·2	0·0186
10	1·0454	76·3	191
(15)	1·0695	87·9	190
20	1·0950	93·4	187
(25)	1·1211	93·9	192
30	1·1484	90·3	200
(35)	1·1763	83·2	210
40	1·2064	73·7	223
(45)	1·2360	62·2	242
50	1·2672	49·9	0·0265
$\bar{A}$			
0·3 Proc.		2·98	
1		5·48	
5	1·0058	11·47	0·0163
10	1·0133	14·30	169
(15)	1·0195	15·18	174
20	1·0257	15·04	179
(25)	1·0325	14·24	182
30	1·0393	13·12	186
(35)	1·0445	11·72	191
40	1·0496	10·13	196
(45)	1·0550	8·49	194
50	1·0600	6·93	194
(55)	1·0630	5·52	200
60	1·0655	4·28	206
(65)	1·0678	3·17	209
(70)	1·0685	2·20	210
75	1·0693	1·37	210
(80)	1·0690	0·76	0·0210
99·7	1.0185	0·0004	

Aus den angegebenen Resultaten verdient Folgendes hervorgehoben zu werden: Die Reihenfolge der Säuren nach der Güte des Leitungsvermögens bei 18⁰, jedesmal die günstigsten Lösungsverhältnisse vorausgesetzt, ist:

$$HNO^3,\ HCl,\ H^2SO^4,\ (HBr,\ HJ),\ H^3PO^4,\ H^2C^2O^4,\ \bar{T},\ \bar{A}.$$

Der quantitative Unterschied ist sehr bedeutend, indem die Salpetersäure 480mal besser leitet, als die Essigsäure. — Zieht man in den Vergleich nach dem angegebenen Gesichtspunkte noch die anderen bis jetzt beobachteten Flüssigkeiten, so schließen sich die *Chloralkalien* an den Jodwasserstoff an, die *Chloride der alkalischen Erden* folgen auf

die Phosphorsäure. Dann kommen *Zinkvitriol* und *Kupfervitriol*, welche, obwohl abermals erheblich schlechter leitend, doch noch weit über der Weinsäure stehen. Kohlrausch bemerkt vorläufig, daß Letzteres mit einer beträchtlichen Anzahl anderer Salze, die er untersucht hat, ebenso der Fall ist. Derselbe fügt endlich hinzu, daß *Aetzkali* und *Aetznatron* in mäßiger Concentration fast so gut leiten wie gleich concentrirte Schwefelsäure, daß Aetzkali sowie *Chlorammonium* unter günstigen Verhältnissen fast $^3/_4$ der bestleitenden Salpetersäure erreichen. Hieraus dürfte zu schließen sein, daß nicht der saure Charakter an sich, wie man wohl annimmt, das Leitungsvermögen einer Flüssigkeit begünstigt. Vielmehr möchte man einstweilen glauben, daß es die Wasserstoff-Verbindung ist, welcher die gute Leitung zukommt.

Als bemerkenswerthe Eigenschaften der einzelnen Körper sind folgende Thatsachen zu nennen.

1. *Die Schwefelsäure.* Die Beobachtungen bis zu 60 Proc. bestätigen im Wesentlichen das schon Bekannte. Bei 30·4 Proc. oder dem specifischen Gewicht 1·224 liegt ein Maximum $k \,.\, 10^8 = 6914$. Zunächst nimmt dann die Leitungsfähigkeit ab; aber nun keineswegs fortwährend weiter, wie man bis jetzt annahm, sondern nachdem bei 84·3 Proc. (1·777 sp. G.) ein Minimum 913 erreicht ist, erfolgt ein abermaliges Anwachsen zu einem zweiten Maximum 1031 bei 92·1 Proc. (1·828 sp. G.) und dann eine rasch beschleunigte Abnahme. — Das zu 100 Proc. gefundene Leitungsvermögen 80 beträgt nur den 86. Theil des Hauptmaximums und ist etwa 12mal kleiner als bisher angegeben wurde. Der Grund des letzteren Umstandes dürfte darin liegen, daß man wahrscheinlich immer nur die käufliche Säure, die niemals wasserfrei ist, als concentrirte bezeichnete. Die obige dagegen wurde nach Zusatz von SO^3 zu käuflicher Säure durch Umkrystallisiren erhalten. Nach vorgenommener Analyse würden freilich auch hier noch einige Zehntel Procent an der vollkommenen Sättigung gefehlt haben, so daß die Zahl $k \,.\, 10^8 = 80$ nur eine Annäherung und zwar wohl eine obere Grenze darstellt.

Die Tabelle bricht mit 100 Proc. ab, die Curve aber ist noch eine kurze Strecke fortgesetzt und zwar wieder ansteigend. Es soll dieß bedeuten, daß das Leitungsvermögen der rauchenden Säure zunächst wieder zunimmt. Qualitativ hat sich Kohlrausch hiervon sowohl durch Zusatz von SO^3 zu H^2SO^4 wie durch allmählichen Zusatz von Wasser zu rauchender Säure überzeugt. Da man weiß, daß geschmolzene SO^3 nicht leitet, so darf man noch ein Maximum zum Wenigsten zwischen H^2SO^4 und SO^3 annehmen. — Die Schwefelsäure hat also bei 18° mindestens drei Maxima des Leitungsvermögens (6914 bei 30·4 Proc. und 1031 bei 92·1 Proc. H^2SO^4; das dritte für eine rauchende Säure) und zwei Minima (913 bei 84·3 Proc. und höchstens 80 bei 100 Proc.).

Ein ähnlich merkwürdiges Verhalten wie k selbst zeigen auch die Temperatur-Coëfficienten $\frac{\Delta k}{k}$ in der letzten Spalte der Tabelle. Anfangs langsam wachsend, erfahren sie von etwa 70 Proc. an eine rasch beschleunigte Zunahme und erreichen ein Maximum beiläufig da, wo k selbst das erste Minimum hat. Sogar fernerhin scheint noch ein Minimum und ein Maximum zu folgen, wiederum den umgekehrten Punkten für k selbst ungefähr entsprechend. Nordhäuser Schwefelsäure zeigt

nämlich einen erheblich kleineren Coëfficienten als 0·04. Diese letztere für 100 Proc. gefundene Zahl unterliegt freilich einer gewissen Unsicherheit, weil es schwer hält, eine Aufnahme von Wasser während der Versuche mit völliger Sicherheit auszuschließen. — Auch der hier nicht mitgetheilte Temperatur-Coëfficient zweiter Ordnung erreicht in der Nähe von 84·3 Proc. und 100 Proc. besonders hohe Werthe.

2. *Die Wasserstoffsäuren.* An der Salzsäure ist vor Allem bemerkenswerth, daß sie die weitaus bestleitende bekannte Substanz ist, wenn man nach dem Leitungsvermögen bei einem bestimmten geringen Zusatz zum Wasser fragt. 2 Gewichtstheile HCl bewirken etwa dieselbe Leitung wie 3 Theile HNO^3 oder 4 Theile H^2SO^4. Schon bei 18·3 Proc. (1·092 sp. G.) wird das Maximum 7174 erreicht. — Bromwasserstoff verfolgt, soweit er untersucht worden ist, nahezu die Curve der Schwefelsäure, Jodwasserstoff leitet abermals erheblich schlechter. Ueber den Zusammenhang dieser Thatsache mit dem Molekulargewicht siehe unten S. 741.

Bemerkenswerth ist in der Gruppe der Wasserstoffsäuren ferner die fast vollkommene Gleichheit der Temperatur-Coëfficienten. Dieselbe verdient Beachtung um so mehr, als die gleiche wechselseitige Uebereinstimmung bereits bei den Chloriden der Alkalien und alkalischen Erden in verdünnter Lösung gefunden wurde (siehe S. 731). Doch betragen die Coëfficienten dort etwa $^1/_{48}$, bei den Säuren belaufen sie sich nur auf $^1/_{63}$. Darin, daß die Coëfficienten mit wachsendem Gehalt zunächst ein wenig abnehmen, wie schon Grotrian bemerkte, schließt sich die Salzsäure der Salpetersäure und den genannten Chloriden an.

3. *Die Phosphorsäure* besitzt bis etwa 35 Procent hinauf ein mit dem Gehalt fast proportionales Leitungsvermögen. Bei 46·8 Proc. (1·307 sp. G.) wird später ein Maximum = 1962 (also etwa $^1/_4$ der HNO^3 max.) erreicht, und von da an steigt die Curve fast symmetrisch wieder ab. Der anfängliche Temperaturcoëfficient $^1/_{100}$ ist der kleinste bis jetzt an einem Elektrolyten beobachtete; dagegen gehört der der gesättigten Lösung von 87 Proc. zugehörige Coëfficient $^1/_{27}$ zu den allergrößten. Hierbei verdient Beachtung, daß die gesättigte Lösung eine große mechanische Zähigkeit besitzt.

4. An der *Oxalsäure* zeigt der kurze Verlauf bis zur Sättigung (7 Procent) bereits eine sehr starke Krümmung. Nach der unten S. 739 anzugebenden Formel würde schon bei 10 Proc. das Maximum eintreten.

5. Die *Weinsäure* zeichnet sich ebenfalls durch eine bedeutende anfängliche Krümmung der Curve aus. Da man das Gleiche an der Essigsäure bemerkt (vgl. die Tabelle), so ist man versucht, diese Erscheinung mit dem Kohlenstoffgehalt in Verbindung zu bringen. Das Maximum $k \cdot 10^8 = 94{\cdot}2$ liegt bei 22·4 Proc. (1·107 sp. G.). Der Temperaturcoëfficient steigt beschleunigt von $^1/_{54}$ bis $^1/_{38}$.

6. Die *Essigsäure.* Bei diesem Körper, der zu den wenigen gehört, welche bei gewöhnlicher Temperatur in allen Mischungsverhältnissen mit Wasser flüssig sind, findet sich die merkwürdige Thatsache, daß ein Nichtleiter mit einem anderen Nichtleiter (Wasser) gemischt einen Leiter gibt. Das zu dem Eis-Essig von 99·7 Proc. gehörige Leitungsvermögen

$k \,.\, 10^8 = 0{\cdot}0004$ (etwa ein 18-Milliontel der bestleitenden Schwefelsäure oder ein 16-Billiontel des Silbers) stellt diesen Körper zu den schlechtest leitenden Flüssigkeiten. Wasser besitzt nach S. 729 höchstens das Leitungsvermögen $k \,.\, 10^8 = 0{\cdot}0072$. Man findet demnach, daß der bestleitende Essig (16·6 Proc. $C^2H^4O^2$; sp. G. = 1·022), welcher $k.\, 10^8 = 15{\cdot}2$ zeigt, mindestens 2000- bez. 38000mal besser leitet, als die Bestandtheile, aus denen er gemischt worden ist.

Die anfänglich starke Krümmung der Curve steigt vom reinen Wasser fast senkrecht an und läßt sich in ihrem ersten Theile beiläufig durch $k = a\sqrt{p}$ darstellen, wenn p den Procentgehalt bedeutet. In einem merkwürdigen Gegensatz hierzu steht das anfänglich langsame Ansteigen, wenn man zu concentrirter Essigsäure allmählich Wasser zusetzt.

Der Temperaturcoëfficient steigt von $^1/_{61}$ auf $^1/_{48}$; er scheint von 65 Proc. an aufwärts ziemlich constant zu bleiben, doch ist er vom Eisessig selbst nicht bestimmt worden.

Formeln für das Leitungsvermögen verdünnter Lösungen. — Die vorigen Bemerkungen beschränken sich auf die durch Beobachtung gefundenen Thatsachen. Man begegnet danach auch bei den Säuren einer großen Mannigfaltigkeit, nicht nur in der absoluten Größe des Leitungsvermögens der verschiedenen gelösten Körper, sondern auch in der Form, nach welcher dasselbe durch den Grad der Concentration bedingt wird. Aus dem letzteren Grunde läßt sich ein allgemeiner quantitativer Vergleich der Substanzen nicht anstellen.

Um nun wenigstens die Anfangsstücke der Curven numerisch zu vergleichen, soll das Leitungsvermögen k noch als Function vom Säuregehalt p durch die Formel

$$k = a \,.\, p + b \,.\, p^2$$

dargestellt werden, welche aus den niederen Concentrationen $p = 0{\cdot}05$ und $p = 0{\cdot}10$ (d. i. 5 Proc. und 10 Proc.) folgt. Für Oxalsäure wird $p = 0{\cdot}035$ und $0{\cdot}07$ genommen. a ist alsdann die Zahl, welche früher S. 733 das specifische Leitungsvermögen der Substanz in verdünnter wässriger Lösung genannt wurde; b enthält die anfängliche Krümmung der Curve oder die Abweichung des Leitungsvermögens von der Proportionalität mit dem Säuregehalt.

Beschränkt man sich auf diejenigen Substanzen, für welche obige Formel auch noch für $p = 0{\cdot}15$ genähert richtige Zahlen gibt, so werden Weinsäure und Essigsäure dadurch ausgeschlossen und Oxalsäure ist unter Vorbehalt zu nehmen. Für Jodwasserstoff liegt nur eine Beobachtung für $p = 0{\cdot}05$ vor, also kann hier nur eine lineare Gleichung $k = a\,p$ berechnet werden.

Man erhält für

	a	b
HCl	$k = 0{\cdot}000887 \,.\, p$	$-\ 0{\cdot}00297 \,.\, p^2$
HBr	$k = 0{\cdot}000383 \,.\, p$	$-\ 0{\cdot}00050 \,.\, p^2$
HJ	$k = 0{\cdot}000250 \,.\, p$	
HNO^3	$k = 0{\cdot}000534 \,.\, p$	$-\ 0{\cdot}00101 \,.\, p^2$
H^2SO^4	$k = 0{\cdot}000415 \,.\, p$	$-\ 0{\cdot}00048 \,.\, p^2$
$H^2C^2O^4$	$k = 0{\cdot}000167 \,.\, p$	$-\ 0{\cdot}00089 \,.\, p^2$
H^3PO^4	$k = 0{\cdot}000064 \,.\, p$	$-\ 0{\cdot}00011 \,.\, p^2$.

Werden die specifischen Leitungsvermögen *a*, anstatt wie bisher auf gleiche gelöste Gewichte der Säuren, nun auf chemisch äquivalente Mengen umgerechnet, d. h. auf solche Mengen, welche gleiche Mengen von Metall sättigen, so hat man, wenn *A* das Aequivalentgewicht bezeichnet:

	A	*Aa*
HCl	36·5	0·0323
HBr	81	0·0311
HJ	128	0·0319
HNO^3	63	0·0336
$^1/_2(H^2SO^4)$	49	0·0203
$^1/_2(H^2C^2O^4)$	45	0·0075
$^1/_3(H^3PO^4)$	32·7	0·0021.

Aa ist das specifische Leitungsvermögen nach Aequivalenten.

Für die Chloride der Alkalien und der alkalischen Erden wurde früher gefunden, daß die Größen *Aa* bei allen von gleicher Ordnung sind (siehe S. 734). Man sieht, daß diese Beziehung nicht etwa auf alle Säuren ausgedehnt werden kann. Die mehrbasischen leiten schlechter als die einbasischen und zwar theilweise erheblich viel schlechter. — Desto auffallender aber ist die große Uebereinstimmung, welche *Aa* für die vier untersuchten einbasischen Säuren zeigt. Die Abweichung von dem Mittelwerth $Aa = 0·0322$ beträgt höchstens 0·0014 oder 4·4 Proc.

Die Uebereinstimmung der HCl, HJ, HBr und HNO^3 in Lösungen von gleicher Anzahl der Moleküle. — Diese Uebereinstimmung ist hier nicht auf verdünnte Lösungen beschränkt, wie bei den genannten Salzen, sondern erstreckt sich so weit als die Untersuchung ausgedehnt worden ist. Um dieß zu zeigen, sind die Gewichtsprocente der genannten Säuren in Molekülzahlen der Volumeinheit verwandelt, diese Zahlen für HCl mit den zugehörigen Leitungsvermögen graphisch dargestellt und durch eine Curve verbunden und aus letzterer dann zu den untersuchten Lösungen der anderen Säuren die Leitungsvermögen der HCl entnommen worden. Man findet sie nachstehend mit den beobachteten Leitungsvermögen zusammengestellt. Selbstverständlich sind die Anzahlen *n* der Moleküle in der Volumeinheit nur relative:

n	k . 10^7		
	HCl	beobachtet.	
67	200	187	HBr
139	365	347	HBr
214	496	477	HBr
41	130	127	HJ
104	289	297	HNO^3
209	488	505	HNO^3
458	701	720	HNO^3
587	715	732	HNO^3
734	688	705	HNO^3
1044	585	591	HNO^3
1368	463	464	HNO^3

Für die Lage der Maxima von k findet man aus den früheren Daten die nahe zusammenfallenden Molekül-Anzahlen 548 für HCl und 559 für HNO^3. Es stimmen demnach die Curven beider Säuren nach Einführung der Anzahl der Moleküle fast vollkommen überein. Auch von HBr ist wohl außer Zweifel, daß die bis 15 Proc. gefundene Congruenz seiner Curve mit HCl sich zunächst fortsetzt, so daß möglicherweise dem HBr (und dann wohl auch dem HJ) dieselbe ungefähre Gleichheit des Maximums zukäme, welche an H^2SO^4, HNO^3 und HCl so merkwürdig ist.

Die gefundene Uebereinstimmung in dem Leitungsvermögen der einbasischen Säuren, welche entsteht, sobald man die Anzahl der gelösten Moleküle einführt, scheint noch eine weitere Bedeutung durch das Faraday'sche (siehe S. 684) elektrolytische Gesetz zu erhalten. Denn denken wir uns wässrige Lösungen von HCl und HNO^3 (oder innerhalb der beobachteten Grenzen auch HBr und HJ mit gleicher Molekülzahl in gleichem Volume unter gleichen räumlichen Verhältnissen den gleichen elektromotorischen Kräften ausgesetzt, so sind nach Obigem in ihnen gleiche Ströme vorhanden, und nach dem Faraday'schen Gesetz haben also die Jonen eine gleiche relative Geschwindigkeit. Dabei wird die gebräuchliche und wahrscheinliche Annahme gemacht, daß nur die gelösten Stoffe zersetzt werden, nicht etwa das Wasser selbst. Ueberlegt man nun endlich noch, daß das Wandern der Bestandtheile durch die Kräfte verursacht wird, welche auf die mit den Bestandtheilen wandernden Elektricitäten ausgeübt werden, und daß nach unseren Annahmen diese Scheidungskräfte gleich sind, so entsteht der interessante Satz, (der vorläufig für HBr und HJ auf die untersuchten Grenzen beschränkt wird), daß in Lösungen von gleicher Molekülzahl HCl, HBr HJ oder $H(NO^3)$ die Bestandtheile durch gleich große Scheidungskräfte mit nahezu gleicher wechselseitiger Geschwindigkeit an einander vorbei bewegt werden.

Kohlrausch hat, mit allem Vorbehalt freilich, den ein so wenig erforschtes Gebiet verlangt, noch versucht, eine mögliche mechanische Ursache für die gefundene Uebereinstimmung aufzudecken. HCl, HBr und HJ gehören zu den Substanzen, für welche Hittorf (*Pogg.* 106, 394 u. 398) das Verhältniß der von den beiden elektrolytisch wandernden Bestandtheilen zurückgelegten Strecken ermittelt hat. Danach überwiegt hier die Geschwindigkeit des Wasserstoffs bedeutend diejenige des negativen Bestandtheils. Da die übrigen von Hittorf untersuchten Säuren dasselbe zeigten, so scheint es erlaubt anzunehmen, daß auch von $H(NO^3)$ der Wasserstoff den überwiegenden Theil des Weges zurücklegt. Sonach wird wahrscheinlich die gefundene Gleichheit des Leitungsvermögens darauf zurückzuführen sein, daß es bei allen vier Körpern wesentlich derselbe Bestandtheil ist, dessen Fortschiebung mit dem elektrischen Strome den Widerstand bedingt. — Es liegt hier noch eine weitere Vermuthung nahe. Während der Wasserstoff der Säuren so bedeutend rascher wandert als der negative Bestandtheil, so ist es nach Hittorf ganz anders in den Salzen, deren Metalle meistens die kleinere Hälfte des Weges zurücklegen. Man wird hierdurch zu dem Schlusse geführt, daß überhaupt die Bewegung des Wasserstoffs einen geringeren Widerstand findet als diejenige der Metalle, vielleicht wegen seiner geringeren Masse; und hierin könnte der Grund liegen, daß die Säuren im Allgemeinen besser leiten als die Salze. (Für Essigsäure trifft dies freilich nicht zu.) Es spricht zu Gunsten einer solchen Auffassung noch ein Umstand, welcher sich auf die Lösungen äquivalenter Mengen von den früher untersuchten Chloriden bezieht. Vergleicht man die hierüber gefundenen Zahlen (siehe S. 734) mit den Ueberführungszahlen von Hittorf, so entspricht das größere Leitungsvermögen der größeren Ueberführung des Metalles, d. h. nach obiger Auffassung einem besseren elektrolytischen Leitungsvermögen des letzteren Bestandtheils.

Die Minima des Leitungsvermögens der Schwefelsäure und die Essigsäure. — KOHLRAUSCH fügt endlich noch einige Bemerkungen an, welche sich nach der unerwarteten Auffindung des Minimums im Leitungsvermögen der Schwefelsäure aufdrängten und die eine gewisse Rechtfertigung bereits gefunden haben, weil sie das zweite Minimum der Schwefelsäure und das sehr geringe Leitungsvermögen des Eisessigs zum Voraus vermuthen ließen. Die Beobachtung hat das erste Minimum der Schwefelsäure für 84·3 Proc. H^2SO^4 ergeben. Dieser Punkt liegt dem Mischungsverhältniß 84·48 Proc., zu welchem das zweite Hydrat der Schwefelsäure $H^2SO^4 + H^2O$ gehört, so nahe, daß der kleine Unterschied auf einen Beobachtungsfehler zurückgeführt werden kann. Man sieht also, daß dasjenige Verhältniß von Wasser und Schwefelsäure, in welchem beide eine chemische Verbindung darstellen (wenn dieselbe auch nicht sehr fest sein mag), für das elektrische Leitungsvermögen ungünstig ist. Ferner hat sich gezeigt, daß das sehr geringe Leitungsvermögen der gesättigten H^2SO^4 verbessert wird sowohl durch Zusatz von Wasser wie von Schwefelsäure-Anhydrit.

Als ein absolut, sowie relativ zu seiner wässrigen Lösung noch weit schlechter leitender Körper hat sich die concentrirte Essigsäure erwiesen.

Weitere Elektrolyte, die man in wässriger Lösung bis zur vollständigen Concentration verfolgt hätte oder unter gewöhnlichen Umständen soweit verfolgen könnte, sind nicht bekannt. Aber man weiß, daß alle Salze und Säuren, die man wenigstens bis zu bedeutender Concentration untersuchen konnte, ein Maximum des Leitungsvermögens für ein bestimmtes Mischungsverhältniß mit Wasser besitzen, von wo ab eine weitere Concentration die Leitung verschlechtert. Außer den schon bekannten Körpern haben Maxima z. B. KHO, NaHO, NH^3, K^2CO^3, $K\bar{A}$, $MgSO^4$.

Endlich besteht die auffallende Thatsache, daß nicht eine einzige chemisch feste Verbindung vorliegt, welche in gewöhnlicher Temperatur für sich ein gut leitender Elektrolyt wäre. Schweflige Säure, Kohlensäure, Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel, Chlorzinn, (für letzteres ist nach KOHLRAUSCH $k \cdot 10^8 < 0{\cdot}02$) mögen als einige Beispiele einfach zusammengesetzter nicht leitender Flüssigkeiten dienen. An Alkohole und Aether, fette und ätherische Oele braucht man kaum zu erinnern. Schlecht zum Mindesten leitet das reine Wasser (siehe S. 728). Der Gang der Curven für wässrige Lösungen der Salz- und Salpetersäure scheint durchaus darauf hinzudeuten, daß die Verbindungen HCl und HNO^3 selbst höchstens ein sehr geringes Leitungsvermögen besitzen, ja vielleicht Nichtleiter sind. Den beobachteten Rest des Leitungsvermögens der H^2SO^4 betreffend ist noch zu beachten, daß diese Verbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich dissociirt ist, wie PFAUNDLER (*Wiener Sitz.-Ber.* 1875 Jan. 14) gefunden hat. Das Nämliche gilt ohne Zweifel von den Salzen in der Schmelztemperatur. (Vgl. S. 726).

Die genannte Reihe von Thatsachen drängt unwillkürlich zu der Meinung, daß es vor Allem die Mischung verschiedener Körper sei,

welche sie elektrolytisch leitend macht; wenigstens wenn sie einzeln feste chemische Verbindungen darstellen. Das Auftreten der Maxima für ein bestimmtes Mischungsverhältniß, (deren gewöhnliche Erklärung aus der Zähigkeit concentrirter Lösungen für Körper wie Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Ammoniak gar nicht in Frage kommen dürfte) würde eine selbstverständliche Folgerung dieser Annahme sein.

In einem Aufsatze über das Leitungsvermögen der in Wasser gelösten Elektrolyte im Zusammenhang mit der Wanderung ihrer Bestandtheile kommt F. Kohlrausch (*Göttinger Nachrichten,* 17. Mai 1876, 213 bis 224) zu der Annahme, *daß jedem elektrochemischen Elemente* (z. B. dem Wasserstoff, Chlor oder auch einem Radicale wie NO^3) *als solchem ein bestimmter Widerstand in verdünnter wässriger Lösung zukommt,* gleichgiltig aus welcher Verbindung es elektrolysirt wird. Unter Berücksichtigung des sämmtlichen vorliegenden Materials über Elektrolyte mit einbasischen Säuren leitet nun Kohlrausch für die *Beweglichkeit der elektrolytischen Bestandtheile im Wasser* einstweilen folgende Zahlen ab, diejenige des Wasserstoffs = 1 gesetzt:

H	Br	Cl	J	K	NH^4
1·00	0·19	0·19	0·18	0·18	0·18

NO^3	Ag	ClO^3	$\frac{Ba}{2}$	Na
0·17	0·15	0·15	0·12	0·11

$\frac{Ca}{2}$	$\frac{Sr}{2}$	$\frac{Mg}{2}$	$C^2H^3O^2(Ac)$
0·10	0·10	0·09	0·09.

Die Beweglichkeit des Wasserstoffs übertrifft also diejenige der andern Elemente um das 5- bis 11fache und es läßt sich wohl mit Sicherheit behaupten, daß das gute Leitungsvermögen der Säuren eben davon herrührt, daß der Wasserstoff ihr einer wandernder Bestandtheil ist.

Die obigen Zahlen geben nun auch die Möglichkeit, das Leitungsvermögen einer verdünnten Lösung eines Elektrolytes zu berechnen, dessen Bestandtheile die Beweglichkeiten u und u' besitzen. Enthält 1 Gewichtstheil der Lösung p Gewichtstheile des Elektrolytes, bedeutet A sein elektrochemisches Molekulargewicht, d. h. diejenige Menge, welche durch die gleiche Strommenge zersetzt wird, wie ein Molekül aus zwei chemisch einwerthigen Bestandtheilen, so ist das auf Quecksilber bezogene Leitungsvermögen dieser Lösung bei 18° nahezu gegeben durch

$$k = 0{\cdot}027\,\frac{u + u'}{A}\cdot p.$$

Der Factor von p stellt also das specifische Leitungsvermögen a vor (siehe oben S. 733 u. S. 739).

Nach einer Untersuchung von H. Herwig (*Pogg.* 1876, **159**, 61 bis 93) über den Durchgang starker Inductionsströme durch Flüssigkeiten wird der specifische *Widerstand der Flüssigkeiten* gegen starke Inductionsströme im Vergleich mit Drahtwiderständen kleiner: 1) wenn die elektromotorische Kraft der Induction wächst, 2) wenn der Querschnitt der Flüssigkeit abnimmt, 3) wenn die Länge der Flüssigkeitsschicht zunimmt.

Versuche über den *Elektricitätsverlust geladener Körper in Gasen* werden nach E. Warburg (*Pogg.* 1872, **145**, 106; *J. B.* 1872, 106) durch den Einfluß des stützenden Isolators sehr erheblich modificirt werden. Nach Elimination dieses Einflusses fand sich, daß die Zerstreuung der Elek-

tricität in Gasen nach dem COULOMB'schen Gesetze stattfindet, d. h. bei zunehmender Zeit das Verhältniß der Ladung zur Anfangsladung in geometrischer Progression abnimmt. In trockener Kohlensäure und in atmosphärischer Luft ist die Zerstreuung nahezu gleich, in Wasserstoff ungefähr halb so groß, wie in jenen beiden Gasen. Bei Druckverminderung nimmt sie bedeutend ab und ist bei 70 mm Druck in Luft höchstens $^1/_3$ so groß, wie bei 760 mm. Feuchte Luft zerstreut die Elektricität nicht merklich stärker als trockene. Nicht nur dieß Resultat, sondern auch die absoluten Werthe der Zerstreuungscoëfficienten differiren bedeutend von den bisherigen, auf COULOMB's Autorität gestützten, aber ohne Rücksicht auf den Einfluß der isolirenden Stützen erhaltenen Resultaten.

Der *Durchgang der Elektricität durch verdünnte Gase* findet *nur* in discontinuirlichen Entladungen statt, nach G. WIEDEMANN und R. RÜHLMANN (*Pogg.* 1872, **145**, 235, 364; *J. B.* 1872, 106). Bei gleicher Zufuhr der Elektricität zu den Elektroden nehmen die Zeitintervalle der einzelnen Entladungen, also die zur Erzeugung einer Entladung erforderlichen Elektricitätsmengen mit steigendem Druck zu; von den niedersten Drucken an erst schnell, dann langsamer, schließlich nahezu proportional. Unter Drucken von 30 bis 80 mm folgen sich die Entladungen am raschsten in Wasserstoff, dann in Sauerstoff, Kohlensäure, atmosphärischer Luft, Stickstoff. Bei ganz niederen Drucken verändert sich die Reihenfolge der vier letzteren Gase, weil der Einfluß der Druckverminderung nicht gleich bei allen ist. Schweflige Säure verhält sich fast wie Luft.

Chemische Wirkung der elektrischen Entladung.

Die Elektricität kann auch die zur Vollziehung mancher *chemischer Synthesen* nöthige Arbeit leisten, (vergl. auch S. 652), wie die nachstehenden Bildungswärmen lehren. BERTHELOT (*Compt. rend.* 1876, **82**, 1283):

$O^2 + O = O^3$ Ozon . . . . . . — 29600 cal. (elektr. Entladung oder Funken),
$O^2 + N = NO^2$ Stickoxyd . . . — 24300 „ (elektr. Funken),
$C^2 + H^2 = C^2H^2$ Acetylen . . . — 64000 „ (elektr. Bogen).

Die *Bildung* und *Zersetzung binärer Körper* unter dem Einflusse der *dunklen elektrischen Entladung* ist untersucht worden ebenfalls von BERTHELOT (*Compt. rend.* 1876, **82**, 1360; *Deutsche Ges. Ber.* 1876, **9**, 1032). Ein Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff liefert ungefähr 3 Volumproc. *Ammoniak*; umgekehrt wird Ammoniakgas soweit zersetzt, bis das Gasgemenge nur noch 3 Volumprocent Ammoniak enthält. *Stickoxydul* zerfällt nach einigen Stunden zum größten Theil in Stickstoff und Sauerstoff. *Stickoxyd* liefert zuerst Sauerstoff und Stickoxydul, welch letzteres einer weiteren Zersetzung unterliegt; der frei gewordene Sauerstoff bildet mit dem überschüssigen Stickoxyd *Untersalpetersäure*. *Schwefelwasserstoff* gibt Wasserstoff, Wasserstoffpersulfid und Schwefel. *Selenwasserstoff* verhält sich ähnlich. *Phosphorwasserstoff* wird in Wasserstoff und gelben festen Phos-

phorwasserstoff gespalten. *Fluorbor*, *Fluorsilicium*, *Chlor* und *Brom* erleiden keine Veränderung. *Schweflige Säure* fand sich zu ein Zehntel zerlegt in freien Sauerstoff und Schwefel (unlöslich in Schwefelkohlenstoff). *Cyan* bildete rasch Paracyan. *Kohlenoxyd* erzeugt Kohlensäure und das von Brodie entdeckte Suboxyd C^4O^3. *Methan*, *Aethylen*, *Aethan* liefern kleine Mengen Acetylen, Wasserstoff und harzartige Condensationsproducte.

Die stille Entladung, ebenso wie der elektrische Funken, sucht die Gase in ihre Elemente zu zerlegen, zeigt jedoch eine gewisse Neigung, letztere wieder zu vereinigen; es entstehen daher Gleichgewichtszustände. Im Falle der stillen Entladung verbinden sich die in Freiheit gesetzten Elemente theilweise mit dem ursprünglichen Körper und erzeugen Condensationsproducte, welche ihrer geringen Flüchtigkeit wegen sich einer ferneren Einwirkung der Elektricität entziehen. Die längere Dauer und hohe Temperatur des Funkens setzt dagegen der Bildung der Condensationsproducte im Allgemeinen ein Hinderniß entgegen.

Durch die häufigen *elektrischen Funken* eines Ruhmkorff'schen *Inductionsapparats*, dessen positiver Pol in ein Platinblech endete, auf welchem ein mit einer Metalllösung befeuchteter Papierstreifen lag, während auf diesem die Spitze eines Platindrahts als negativer Pol angebracht war, bewirkte Becquerel (*Compt. rend.* 1876, **82**, 353) die *Reduction* von Kupfer, Nickel, Kobalt, Eisen, Blei, Wismuth, Antimon, Zink, Cadmium, Silber, Gold und Platin. Bei Anwendung gemischter Lösungen von Kupfernitrat und Quecksilbernitrat entstand Kupferamalgam und in entsprechender Weise die Amalgame von Aluminium, Magnesium und anderen Metallen. Brachte man auf das Platinblech ein Stückchen leicht befeuchtetes Kalihydrat, und in eine kleine Höhlung des letzteren einen Quecksilbertropfen, in welchen der negative Pol eintauchte, so entstand ein Teig von Kaliumamalgam, welcher Krystalle dieser Verbindung einschloß.

Die *Oxyde der Erdmetalle und alkalischen Erdmetalle* werden durch den *elektrischen Flammenbogen* zwischen Kohlenspitzen zersetzt und hierdurch erklärt sich das schon von Davy beobachtete allmähliche Verschwinden von Kalk, Magnesia und alkalischen Oxyden im Flammenbogen. F. P. Le Roux (*Compt. rend.* **66**, 1150; *J. B.* 1868, 94).

Die *Wirkungen des elektrischen Funkens auf Gasgemenge* sind folgendermaßen zusammengefaßt worden von Berthelot (*Bull. soc. chim.* [2] **13**, 107; *J. B.* 1870, 159): 1) Der Funken wirkt gleichzeitig durch bedeutende locale Temperatursteigerung und durch Elektrolyse. Hieraus folgen die verschiedenen chemischen Erscheinungen: die ganze oder theilweise Zersetzung aller Verbindungen, die partielle Bildung einiger Acetylen (siehe S. 744), Blausäure (siehe S. 654), Stickstoffoxyd (siehe S. 744) und die isomere Umänderung einiger einfachen Körper [z. B. Sauerstoff (s. S. 744)]. 2) Jeder einzelne Funken beeinflußt auf seinem Wege nur eine kleine Menge Materie. Fortgesetzte Entladungen führen allmählich das ganze Gasgemenge dem chemischen Gleichgewichtszustande zu, welchen jeder Funken in unmittelbarer Umgebung seines Wegs erzeugt. 3) Dieser Zustand entspricht bald einer einfachen Reaction, wie die gänzliche Entfernung eines der chemischen Bestandtheile; auf diese Weise werden z. B. Cyangas und die Wasserstoffverbindungen von Metallen vollständig zersetzt; andererseits Kohlenoxyd oder Wasserstoff und Sauerstoff bei Ueberschuß des letzteren vollständig verbunden. 4) Eben so häufig entspringt der Endzustand aus zwei entgegengesetzten Reactionen, die sich gegenseitig beschränken und wovon in der Regel die eine Wärme entbindet, die andere verschluckt. Beispiele sind das Gemenge von Acetylen

und Wasserstoff und das zusammengesetztere von Acetylen, Stickstoff, Wasserstoff, Blausäure; ferner das Gemisch von Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Wasserdampf. 5) Kann die vom Funken ausgeübte chemische Wirkung auch durch einfache Temperaturerhöhung hervorgerufen werden und entbindet sie selbst wieder eine große Wärmemenge, so kann die während einer sehr kurzen Zeit von einem Funken auf seinem Wege eingeleitete Wirkung sich durch die gleichzeitig auftretende Temperaturerhöhung mit großer Geschwindigkeit von Theilchen zu Theilchen fortpflanzen und die Wirkung eine explosive sein. Die Gegenwart eines indifferenten Gases oder großer Ueberschuß eines Bestandtheiles können die explosive Wirkung verhindern, wenn die freiwerdende Wärme sich auf eine zu große Masse zu vertheilen hat. Eine fortgesetzte Funkenreihe kann alsdann nach und nach die dem Funken eigenthümliche Wirkung hervorrufen. Wenn diese Wirkung eine Zersetzung ist, wie bei Kohlensäure oder Wasserdampf, so wächst die Menge der zersetzten Gase bis zu dem Punkte, wo das Gemisch wieder anfängt explosiv zu werden. Dieser Punkt wird niemals ganz erreicht. Es tritt in seiner Nähe eine locale unregelmäßige Zersetzung und Wiedervereinigung der Bestandtheile ein, welche von der Stärke des Funkens beeinflußt ist.

Magnetisch-chemische Erscheinungen.

Magnetismus und Diamagnetismus. Die vereinzelten Beobachtungen einer Abstoßung des Wismuths durch die Magnetpole von Brugmans (*Pogg.* 10, 293) und Le Baillif (*Pogg.* 10, 507), sowie die von J. Seebeck, daß das Wismuth zwischen den Polen eine zur Polaraxe senkrechte oder äquatoriale Richtung annimmt, sind durch eine umfassende Arbeit von Faraday (*Phil. Trans.* 1846, 41; *Pogg.* 70, 24) erkannt worden als Aeußerungen einer allgemein verbreiteten Naturkraft, wonach *alle Körper von dem Magneten entweder angezogen oder abgestoßen werden.* Zu den ersteren oder *magnetischen* Körpern, deren Hauptrepräsentant das Eisen ist, gehören nach Faraday: Nickel, Kobalt, Mangan, Chrom, Cer, Titan, Palladium, Platin, Osmium, Aluminium, sowie alle natürlichen und künstlichen Verbindungen dieser Metalle. Schwach magnetisch zeigten sich noch Papier, Siegellack, Tusche, Porcellan, Asbest, Flußspath, Mennige, Zinnober, Bleisuperoxyd, Zinkvitriol, Turmalin, Graphit, Schellack und Holzkohle. Zu den Körpern der zweiten Gruppe, welche Faraday *diamagnetische* genannt hat, gehören: Wismuth, Antimon, Zink, Zinn, Cadmium, Natrium, Quecksilber, Blei, Silber, Kupfer, Gold, Arsen, Uran. Rhodium, Iridium, Wolfram und viele Verbindungen dieser Körper; ferner Alaun, Salmiak, Soda, Kalkspath, Weinsäure, Citronensäure, Wasser, Alkohol, Aether, Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Jod, Phosphor, Schwefel, Harz, Wachs, Olivenöl, Terpentinöl, Kautschuk, Zucker, Stärke, Gummi, Holz, Elfenbein (*J. B.* 1847 u. 1848, 248).

Von 4 untersuchten *Graphit*stücken zeigte sich das eisenhaltigste (angeblich aus Baireuth) zwischen den Polen eines kräftigen Elektromagnets diamagnetisch, die 3 übrigen magnetisch; 2 Stäbchen aus einem Stück (von dem angegebenen Fundort Kronberg, England) erhielten permanenten Magnetismus. — *Tannenholzkohle*, *Weißbuchenholzkohle* und *Ruß* erwiesen sich als diamagnetisch. A. L. Holz (*Pogg.* 151, 76; *J. B.* 1874, 144).

Die *magnetisirbaren Metalle* zeigen eine große Uebereinstimmung in den physikalischen und chemischen Eigenschaften:

Substanz.	Dichte Wasser = 1	Atomgewicht.	Spec. Wärme.	Atomwärme.	Ausdehnung durch Wärme.	Ausdehnung durch Zug	Leitungsvermögen für Wärme Silber = 1.	Leitungsvermögen für Schall Luft = 1.
Eisen	7·8	56·0	0·1138	6·38	0·0926	0·0387	0·168	15·3
Nickel	8·3	58·5	0·1091	6·33	0·0899	0·0394	0·131	14·9
Kobalt	8·5	58·5	0·1070	6·26	0·0981	0·0436	0·172	14·2

Außerdem sind alle drei Metalle von großer Zähigkeit und haben einen sehr hohen Schmelzpunkt. Ihre Spectral- und sonstigen Farbenerscheinungen sind sehr ähnlich. Sie kommen meist gemeinschaftlich vor. Ihre chemischen Verbindungen sind ähnlich u. s. w. Die schwach magnetischen Metalle Mangan und Chrom participiren an verschiedenen dieser Eigenschaften. W. F. Barret (*Phil. Mag.* [4] 46, 478; *J. B.* 1873, 131).

Das *magnetische Moment* der Stahlmagnete wie der elektrolytisch erzeugten Eisenmagnete wächst durch jeden Proceß, wobei die Abstände der Theilchen vergrößert werden. A. L. Holz (*Pogg.* **154**, 67; *J. B.* 1875, 114).

Bezüglich der *Magnetisirbarkeit von Eisen und Stahl* in verschiedenen Härtegraden ist wohl zu unterscheiden zwischen der Fähigkeit, durch einen elektrischen Strom temporär zum Elektromagnet zu werden, und derjenigen, den Magnetismus nach Unterbrechung des Stromes dauernd beizubehalten. Der bleibende Magnetismus ist bei allen Körpern schwächer als der temporäre. Das weiche Eisen besitzt die erstere Eigenschaft in hohem Grade, die zweite gar nicht. Die Stahlsorten werden um so schwächere Elektromagnete, je kohlereicher und härter sie sind. Glasharter Stahl ist fast unmagnetisirbar und demnach auch nicht zum permanenten Magnet geeignet. Die mittelharten Stahlsorten sind dazu am geeignetsten. Durch Wiederanlassen des Stahls steigt die Fähigkeit zum temporären Magnetismus mit der Temperatur des Anlassens; diejenige zum dauernden Magnetismus ist bei kohlearmen oder mittelreichen am größten bei vollständiger Härtung und nimmt beim Anlassen ab, bis sie bei vollständigem Ausglühen verschwindet. Beim glasharten kohlereichen Stahl nimmt durch Wiederanlassen die letztere Fähigkeit bis zu einer gewissen, mit dem Grad der Härtung wachsenden

Temperaturgrenze zu, dann wieder ab, verschwindet aber bei vollständigem Ausglühen nie ganz. Ein sehr kohlereicher Stahlstab wurde aus dem Sandbad, worin er dunkelblau angelassen war, rasch in eine elektrische Spirale gebracht und die Stärke des temporären und nach Unterbrechung des Stromes des bleibenden Magnetismus bestimmt. Erstere ergab sich ein wenig geringer als sie im erkalteten Zustand gewesen sein würde, letztere aber bedeutend größer. Im ersten Augenblick schien sie dem temporären gleich zu sein, nahm jedoch mit der Zeit rasch ab und verschwand binnen 1/4 Stunde gänzlich, einerlei ob die ursprüngliche Temperatur erhalten wurde oder der Stab langsam erkaltete. Das Verschwinden des Magnetismus ist ganz analog einer Abkühlung. Wird der Stab wieder erhitzt, aber nur bis zu einer niedrigen Temperatur, so steigt der temporäre Magnetismus höher als vorher; nach Unterbrechung des Stromes sinkt er momentan viel niedriger und verliert sich dann langsamer als vorher bis auf einen Rest, der nicht verschwindet. Die Wiederholung des Versuchs am kalten Stab gibt einen noch größeren temporären und einen constanten bleibenden Magnetismus, der größer ist als der vorher gebliebene Rest. J. Jamin (*Compt. rend.* 77, 89, 1445; *J. B.* 1873, 132).

Bezüglich der *Magnetisirbarkeit von Eisen, Nickel und Kobalt* hat H. A. Rowland (*Phil. Mag.* [4] 46, 140; 48, 321; *J. B.* 1875, 115) folgende Haupterscheinungen beobachtet: 1) Der Widerstand gegen die Magnetisirung nimmt, während die magnetisirende Kraft wächst, ab bis zu einem Minimum, worauf sie unbegrenzt wächst. 2) Dieser Widerstand ist bei Nickel und Kobalt von der Temperatur abhängig und nimmt bei Kobalt mit steigender Temperatur ab, bei Nickel unter schwachen Inductionskräften ebenso, unter starken dagegen wächst er bei diesem Metall. 3) Alle drei Metalle haben ein Maximum der Magnetisirarbeit, welches aber erst unter Inductionskräften eintreten würde, die praktisch nicht herstellbar sind (beim Ni wäre die Grenze noch am ersten erreichbar). 4) Dieses Maximum nimmt bei Eisen und Nickel mit steigender Temperatur, wenigstens zwischen 10° und 220°, ab; beim Eisen langsam, beim Nickel rasch.

Das aus salmiakhaltiger Eisenlösung niedergeschlagene *Eisen* ist in ganz hervorragendem Maaße des permanenten Magnetismus fähig, das aus den anderen Lösungen nur in geringerem Grade. Entsteht der Niederschlag unter der Einwirkung eines starken Magnetismus, so bilden sich aus der salmiakhaltigen Lösung starke Magnete von gleichmäßiger Structur, während aus salmiakfreier Lösung Magnete gebildet werden, deren Structurunregelmäßigkeiten Folgepunkte hervorrufen und dadurch den von vornherein schon schwächeren Magnetismus des Niederschlags noch schwächer erscheinen lassen. Ein nicht unbedeutender Grad von Coërcitivkraft ist aber dem galvanischen Eisen unter keinen Umständen abzusprechen, es sei denn, daß es durch Glühen oder dergleichen Processe in seiner Structur verändert worden ist. W. Beetz, (*Pogg.* 152, 484; *J. B.* 1874, 144).

Der *Magnetismus* sehr sorgfältig *homogen dargestellter Stahlstäbe* von 16 mm Dicke durchdrang solche gleichmäßig bis in's Innerste, d. h. er nahm bei Auflösung des Magnets proportional dem Gewicht ab. Das magnetische Moment nahm mit dem Kohlegehalt zu und war um so größer, je tiefer die Temperatur des Wassers lag, worin die Härtung stattfand; bei gleicher Temperatur größer, wenn Wasser als wenn Oel als Abkühlungsmittel gewählt wurde. Trève und Durassier (*Compt. rend.* 80, 799; 81, 1123, 1246; Bemerkung hierzu von Jamin, 81, 1126; *J. B.* 1875, 114).

Durch Auflösungsversuche an *Stahlmagneten* fand A. L. Holz (*Pogg.* 151, 69; *J. B.* 1874, 144) 1) daß die Größe des magnetischen Moments eines Stahlstabs von der Structur des Eisens und der damit

verbundenen Structur des Kohleeisens abhängig ist; 2) daß dieses auf die Gewichtseinheit bezogene Moment durch Wegnahme von magnetisirtem Eisen fällt, durch Wegnahme von magnetisirtem Kohleeisen aber steigt; 3) daß die beim Auflösen des Eisens zurückbleibenden Kohleeisentheilchen magnetisirbar sind und permanent magnetisch werden.

Bei zwei *Eisenstäben* von gleichen Dimensionen und gleichem Gewicht, wovon der eine *faseriges*, der andere *körniges Gefüge* hatte, war die Textur ohne Einfluß auf den Magnetismus, insofern die durch gleiche Stromstärken inducirten magnetischen Momente fast genau gleich waren. L. Külp (*Pogg.* 155, 320; *J. B.* 1875, 114).

Bei *tönenden Schwingungen* eines hinreichend weichen *Eisendrahts* sind trotz der Kleinheit der Elongationen und trotz der Schnelligkeit der Schwingungen mit den periodischen Dichtigkeitswechseln sehr merkliche Oscillationen des magnetischen Moments verbunden. E. Warburg (*Berl. Acad. Ber.* 1869, 857; *J. B.* 1869, 160).

Durch bedeutende *Temperaturerhöhung* verliert, wie Faraday schon gezeigt hat, *Eisen* seinen Magnetismus, um ihn beim Fallen der Temperatur auf einen gewissen Punkt rasch wiederzugewinnen. W. F. Barret (*Phil. Mag.* [4] 47, 51; *J. B.* 1874, 145) fand, daß um diesen Temperaturpunkt herum eine innere Aenderung in einem Eisendraht vor sich geht. Es findet eine plötzliche Ausdehnung statt, seine thermoëlektrische Stellung wird verändert, ein Ton wird hörbar und ein plötzliches Wiederaufglühen findet statt, ehe er ganz aufhört zu glühen. Auch das thermische und elektrische Leitungsvermögen scheinen sich zu verändern.

Das Verhalten der magnetischen Kraft von *Stahlstäben* in *Temperaturen* zwischen 100° und 250° hat Dufour (*Arch. ph. nat.* 34, 295; *J. B.* 1857, für Physik von Fr. Zamminer, 186) untersucht, indem er die Stäbe in einem Oelbad erhitzte. Die Abnahme betrug zwischen 87 und 98 Proc. und war desto geringer, je härter der Stahl; sie war zwischen 100° und 200° beträchtlicher als unterhalb 100° und oberhalb 200°. Beim Wiederabkühlen erholen sich die härtesten Stäbe am wenigsten. Einmalige Erhöhung der Temperatur bis zur Rothglühhitze gibt keine Sicherheit, daß ein Stahlstab nach dem Erkalten unmagnetisch sei. Zu diesem Zwecke muß die Operation mehrmals wiederholt werden.

G. Wiedemann (*Pogg.* **100**, 235; **122**) fand, daß ein bei höherer *Temperatur* magnetisirter *Stab* beim Erkalten zwar allerdings einen Theil seines Magnetismus verliert, daß er aber durch erneutes Erwärmen noch einen ferneren Theil seiner Kraft einbüßt und von da ab sich wie ein in gewöhnlicher Temperatur magnetisirter Stab verhält, d. h. jedesmal beim Erwärmen schwächer wird und beim Erkalten einen Theil des verlorenen Magnetismus wiedererhält. Als derselbe Stahlstab abwechselnd in kochendes Wasser und in schmelzenden Schnee gebracht wurde, waren dessen magnetische Kräfte der Reihe nach:

bei 0°	118		96·5		92·5		92		92
bei 100°		75·6		70·8		69·5		69·3	

und von da ab änderte sich der Magnetismus nach noch 10maligem Erwärmen kaum, nach noch weiterem 20maligem nicht mehr; er blieb stets 92 bei 0° und 69·3 bei 100°. Andere Stäbe zeigten dasselbe Verhalten. Bei weichen Stahlstäben entspricht der niederen Temperatur der stärkere Magnetismus.

Bezüglich des *Einflusses der Temperatur auf die Magnetisirung* hat auch J. M. Gaugain (*Compt. rend.* 1876, **83**, 661; **82**, 1422, 685) die vorübergehende Aenderung und die bleibende Aenderung unterschieden. Wird eine Stahlstange, welche mit einem Ende einen Magneten berührt, mehrmals erwärmt und abgekühlt zwischen den Temperaturen t und T, so nehmen die Magnetisirungen M und m, welche diesen Temperaturen entsprechen, endlich veränderliche Werthe an. Die Differenz $M - m$ ist die *vorübergehende Aenderung* und das Verhältniß $\frac{M - m}{m}$ drückt deren relativen Werth aus. Erst oberhalb 100° wird die vorübergehende Aenderung beträchtlich. Der Coëfficient derselben wächst merklich mit der Entfernung der Stabstelle vom berührenden Magneten, wie folgende

Versuche mit einem Stab von 300 mm Länge, 26 mm Breite und 7 mm Dicke lehren, für welchen die Stärken der Entmagnetisirungsströme an drei verschiedenen Punkten A in 50, B in 150, C in 250 mm Entfernung von der Berührungsstelle mit dem Magneten bestimmt wurden.

	bei A	bei B	bei C
Entmagnetisirungsstrom bei der Temperatur der Umgebung	116·0	77·5	29·0
„ „ „ „ von 300° . .	73·6	43·6	15·2
Werth des Verhältnisses $\frac{M-m}{M}$	0·365	0·437	0·475

Bezeichnet M_0 die bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene Magnetisirung an einer bestimmten Stelle des Stabs, M diejenige nach einer Reihe von Erwärmungen, so stellt der Unterschied $M-M_0$ die *bleibende Aenderung* dar und das Verhältniß $\frac{M-M_0}{M}$ drückt deren relativen Werth aus. Dieses Verhältniß wächst ebenfalls mit der Entfernung von der Berührungsstelle zwischen Magnet und Stab, aber viel rascher als der Coëfficient der vorübergehenden Aenderung. Seine Werthe waren in der fraglichen Reihe 0·41 für den Punkt A, 0·99 für den Punkt B und 1·64 für den Punkt C. Bei sehr langen Stäben kann man immer Punkte finden, für welche die Magnetisirung M_0 nahe 0 ist, wiewohl die Magnetisirung M einen bestimmten Werth hat; demnach muß das Verhältniß $\frac{M-M_0}{M_0}$ über jede Grenze wachsen. — Der Coëfficient der vorübergehenden Aenderung ist wenigstens zwischen gewissen Grenzen unabhängig von der magnetisirenden Kraft, während der Coëfficient der dauernden Aenderung wächst, wenn diese Kraft abnimmt.

Chrom verliert seinen Magnetismus noch unter der Rothglühhitze.

Nickel verliert seinen Magnetismus schon bei 350° im siedenden Mandelöl.

Kobalt zeigte auch in den höchsten Temperaturen, denen es ausgesetzt wurde, noch magnetische Eigenschaften.

Das *Verhalten magnetischer und diamagnetischer Körper bei höherer Temperatur* hat Plücker (*Pogg.* 75, 177; *J. B.* 1847 u. 1848, 256) näher untersucht, an Nickel zwischen 340° bis 32° und an Wismuth zwischen 311° bis 148°. Die Curve, für welche die Temperaturen zu Abscissen und die Intensitäten zu Ordinaten genommen sind, ist für das *Nickel* in höheren Temperaturen convex gegen die Abscissenaxe und hat diese zur Asymptote, womit also weder ein absolutes Verschwinden des Magnetismus, noch ein Uebergehen in Diamagnetismus vereinbar ist. Bei 350° ist die magnetische Kraft des Nickels wenigstens 35mal geringer als bei 50°. Am raschesten nimmt der Magnetismus zwischen 225° und 300° ab; bei 275° hat die Curve einen Wendepunkt und ist also in niederen Temperaturen concav gegen die Abscissenaxe. Die diamagnetische Curve des *Wismuths* ist der vorigen sehr ähnlich, nur fällt die rasche Abnahme der Kraft hier noch zwischen engere Grenzen, nämlich zwischen 245° und 255°.

Nach Faraday (*Phil. Mag.* [4] 11, 322, 475; *J. B.* 1856, 207) verlor krystallinisches *Wismuth* und ebenso amorphes, welches nach einer Richtung comprimirt war, bei Erhöhung der Temperatur bedeutend an diamagnetischer Richtkraft. Bei —7° war dieselbe 200, bei +150° nur noch 70; die Abnahme schien in allen Theilen der Scale proportional der Temperatursteigerung zu sein. Ein *Turmalinkrystall* hatte bei —18° eine Richtkraft 540, bei + 150° dagegen 270; die Abnahme war in niederen Temperaturen rascher als in hohen. Von —18° bis —1° betrug sie 50, von +133° bis + 150° nur 20. Ebenso verhält sich *kohlens. Eisenoxydul*, welches bei —18° eine Richtkraft 1140, bei +150° eine Richtkraft 415 hatte und am unteren Ende dieses Intervalls für eine Temperatursteigerung von 17° an Richtkraft 120 verlor, am oberen Ende nur 34. *Eisen* zeigte bei +150° die nämliche Richtkraft wie bei 0°. Die Richtkraft von *Nickel* nahm bei Erhitzung von 35° auf 141° von 300 auf 290 ab, die von *Kobalt* nahm dagegen bei Erhitzen von 21° auf 150° von 293 auf 333 zu. Kobalt scheint demnach bei einer Temperatur oberhalb 150° ein Maximum der magnetischen Intensität zu besitzen, *Eisen* zwischen 0° und 150°, *Nickel* unterhalb 0°.

Die *molekularen Veränderungen bei der Magnetisirung* von Eisen, Nickel und Kobalt, die beim Eisen schon größtentheils bekannt waren, hat W. F. Barret (*Phil. Mag.* [4] 47, 51; *J. B.* 1874, 145) untersucht. Es zeigte sich, daß auch Nickel und Kobalt nach dem Schließen des magnetisirenden Stroms einen Ton von sich gaben, der beim Kobalt am kräftigsten war, sogar metallischer klang als bei einem entsprechenden Eisenstab. Eisen- und Kobaltstäbe scheinen durch Magnetisirung etwas verlängert zu werden, Nickelstäbe nicht. Da jedoch das Kobalt etwas eisenhaltig war, so ist dieß Resultat nicht zuverlässig.

Stäbe von Eisen, sowie von weichem Stahl erfahren durch Magnetisirung mittelst des galvanischen Stromes eine bleibende sehr kleine Verlängerung. Ein gehärteter und blau angelassener Stahlstab erlitt durch die Magnetisirung erst eine noch kleinere Verkürzung, die aber nach Unterbrechung des Stromes in eine dauernde gleich große Verlängerung umschlug. Bei einem gehärteten, gelb angelassenen Stahlstab ergab sich auch eine Verkürzung, die aber auch nach Unterbrechung des Stromes nicht ganz aufgehoben wurde, sondern in sehr geringem Maaß bestehen blieb. A. M. Mayer (*Phil. Mag.* [4] 45, 350; 46, 177; *J. B.* 1873, 133).

Zwei gleichzeitig gegossene gleiche Gußstahlcylinder, wovon die Form des einen während des Gusses und während der Abkühlung von einem starken elektrischen Strom umflossen war, hatten ein verschiedenes molekulares Gefüge. Der unter dem magnetisirenden Einflusse erkaltete hatte ein feineres dichteres Gefüge, dagegen geringere Druck- und Zug-Festigkeit. Trève (*Compt. rend.* 75, 765; *J. B.* 1872, 127).

Magnetismus von Flüssigkeiten. Auch die Flüssigkeiten werden von den Magneten afficirt. Zur Untersuchung derselben wandte Faraday (*Pogg.* 69, 70, 82, *Ergzsbd.* 3) eine Glasröhre an, deren äquatoriale oder axiale Stellung zwischen den Magnetpolen, nachdem der Magnetismus der leeren Röhre bestimmt war, den Diamagnetismus oder Magnetismus der eingeschlossenen Flüssigkeit nachwies. Plücker (*Pogg.* 73) legte auf die beiden Pole von Magneten Glimmerblätter oder Uhrgläser, in welche die zu untersuchende Flüssigkeit gebracht wurde. War letztere magnetisch, so erhoben sich über den Magnetpolen zwei Wülste, während bei den diamagnetischen Flüssigkeiten sich ein Wulst zwischen den beiden Polen bildete. Nach diesen Versuchen zeigt sich das Wasser ziemlich stark diamagnetisch. Trotzdem sind concentrirte Lösungen der magnetischen Verbindungen des Eisens (wie des Eisenchlorids, des Eisenchlorürs, des Eisenvitriols) des Nickels u. s. f. magnetisch. Bei verdünnten Lösungen überwiegt der Diamagnetismus des Wassers. Die Lösungen der diamagnetischen Salze sind ebenfalls diamagnetisch; ebenso die Lösungen der Salze der Alkalien und Erden; ferner Alkohol, Aether, Schwefelsäure, Salpetersäure, Blut, Milch, geschmolzenes Wachs u. s. w.

Diese Angaben über den Magnetismus oder Diamagnetismus der Körper gelten nur für ihr Verhalten in der Luft, nicht aber wenn das Magnetfeld mit einer Flüssigkeit ausgefüllt ist. [Faraday (*Pogg.* 70)]. Befindet sich nämlich eine magnetische Substanz in einer Flüssigkeit, welche stärker magnetisch ist, als sie selbst, so verhält sie sich diamagnetisch; befindet sich eine diamagnetische Substanz in einer Flüssigkeit, welche stärker diamagnetisch ist, so verhält sie sich magnetisch. (Nach A. Wüllner's *Lehrbuch der Experimentalphysik* 1872, 2. Aufl. 806).

Magnetismus von Gasen. — Eine Kerzenflamme zwischen den zugespitzten Polen von Elektromagneten wird bei Schließung des Stroms niedergedrückt und zertheilt sich nach beiden Seiten der Polaxe. Die Flamme verhält sich also wie ein diamagnetischer Körper. Diese auffallenden Erscheinungen, welche von Bancalari entdeckt und von Zantedeschi (*Pogg.* 70, 286) und von Faraday bestätigt und im Einzelnen weiter verfolgt wurden, veranlaßten Faraday (*Phil. Mag.* [3] 31, 401; *Pogg.* 73, 276) zu einer neuen (vergl. *Pogg.* 70, 39) Untersuchung der Gase, durch welche sich das *diamagnetische oder auch magnetische Verhalten der Gase* unzweideutig herausstellte und welche überdieß im Wesentlichen von Plücker (*Pogg.* 73,

571, 579) bestätigt wurde.. In atmosphärischer Luft verhielten sich diamagnetisch: Stickstoff, Wasserstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Stickoxydul, Stickoxyd, salpetrige Säure, Aethylen, Steinkohlengas, schweflige Säure, Chlorwasserstoff, Jodwasserstoff, Kieselfluorwasserstoff, Quecksilberdampf, Wasserdampf, Ammoniak, Chlor, Jod und Brom. Ein Sauerstoffstrom, der in der Luft zwischen den Polen abwärts ging, wurde unter dem Einfluß des Magneten der Axenlinie genähert; Sauerstoff verhält sich also in atmosphärischer Luft magnetisch. Indem FARADAY die den Gasstrom umgebende Luft durch andere Gase ersetzte, fand er, daß in Kohlensäure sich atmosphärische Luft, Sauerstoff und Stickoxyd magnetisch, dagegen Stickstoff, Wasserstoff, Steinkohlengas, Aethylen, Chlorwasserstoff, Ammoniak, Kohlenoxyd und Stickoxydul diamagnetisch verhalten. Im Steinkohlengas war Luft, Sauerstoff und selbst Stickstoff magnetisch; im Wasserstoff sind Luft und Sauerstoff magnetisch, die übrigen Gase diamagnetisch. — FARADAY erkannte, indem er an der Mündung der Ausflußröhre einen schraubenförmigen Platindraht anbrachte, welcher durch den elektrischen Strom beliebig erhitzt werden konnte, *daß durch Temperaturerhöhung der Diamagnetismus der Gase gesteigert werden kann.* Immer verhielt sich der heiße Strom in dem kälteren gleichartigen Mittel entschieden diamagnetisch. Aus dieser einzigen Thatsache erklären sich alle die von ZANTEDESCHI, von FARADAY und von PLÜCKER (siehe die oben gegebenen Citate) an *Flammen* beobachteten und mannigfach variirten Erscheinungen. (*J. B.* 1847 u. 1848, 250.)

Umfassende Untersuchungen über den *Magnetismus chemischer Verbindungen* hat G. WIEDEMANN (*Pogg.* 1865, 126, 1 bis 38; 1868, 135, 177 bis 237; *J. B.* 1865, 97; 1868, 102) ausgeführt. Er bestimmte die Größe ihres temporären magnetischen Momentes mittels eines besonderen Torsionsapparats, nachdem er zunächst festgestellt hatte, daß die magnetische Anziehung dem Quadrate des magnetischen Moments des anziehenden Elektromagneten proportional ist und daß demnach zwischen dem temporären magnetischen Moment des mit festen Salzen oder Salzlösungen gefüllten Glasgefäßes und der magnetisirenden Kraft directe Proportionalität stattfindet. — Wurde von dem magnetischen Moment, welches das mit Lösungen desselben Salzes in verschiedenen Lösungsmitteln und von verschiedener Concentration gefüllte Gefäß durch die magnetisirende Kraft *Eins* erhielt, dasjenige Moment abgezogen, welches das mit dem reinen Lösungsmittel gefüllte Gefäß durch dieselbe Kraft annahm, und wurde dasselbe Verfahren auf verschiedene Salze und bei verschiedenen Temperaturen angewandt, so ergab sich 1) das magnetische Moment der in verschiedenen Lösungsmitteln gelösten Salze für sich der in der Volumeinheit der Lösung enthaltenen Gewichtsmenge derselben direct proportional und von dem Lösungsmittel unabhängig; und 2) bei steigender Temperatur abnehmend, und zwar bei allen untersuchten Salzen in gleichem Verhältniß. Bezeichnet t^0 die Temperatur, m_0 das temporäre magnetische Moment bei 0°, m_t dasselbe bei t, so ist sehr annähernd $m_t = m_0 (1 - 0{\cdot}00325\, t)$. Es ist bemerkenswerth, daß die Abnahme des magnetischen Momentes sich nicht sehr verschieden zeigt von der Abnahme der elektrischen Leitungsfähigkeit des Metalls bei denselben Temperaturveränderungen.

Aus den zahlreichen Einzelbeobachtungen leitet WIEDEMANN die folgenden allgemeineren Ergebnisse ab: 1) Der Atommagnetismus, d. h. der durch die magnetisirende Kraft *Eins* erregte temporäre Magnetismus je eines Atoms der Verbindungen, ist für ähnlich constituirte Sauerstoff- und Haloïdsalze der magnetischen Metalle annähernd gleich, wie dieß für die Salze des Eisens, Kobalts, Nickels, Mangans, Chroms, Cers, Didyms und Kupfers sich ergeben hat. 2) Nahezu gleichen Atommag-

netismus besitzen auch die Oxydhydrate der betreffenden magnetischen Metalle. 3) Der Atommagnetismus der magnetischen Metalle und der dieselben enthaltenden Atomgruppen bleibt constant beim Uebertritt aus einer binären Verbindung in eine andere ähnlich constituirte bei Zersetzung durch doppelte Wahlverwandtschaft, so daß der Atommagnetismus der binären Verbindungen sich in diesem Sinne aus dem Atommagnetismus ihrer Bestandtheile in ihrem jedesmaligen Zustande durch einfache Addition ergibt. 4) In den Doppelcyanüren der magnetischen Metalle ist dabei der Magnetismus des mit den cyanhaltigen Atomgruppen (z. B. Cy + $^1/_2$ MeCy und Cy + $Me^2/_3Cy$) verbundenen Metallatoms derselbe, wie in den einfachen Salzen, während die cyanhaltigen Atomgruppen, obgleich sie ein magnetisches Metall enthalten, einen viel geringeren Magnetismus oder sogar Diamagnetismus besitzen. Der Atommagnetismus des Kaliumeisencyanids steht dabei in der Mitte zwischen den Atommagnetismen der entsprechenden Mangan- und Kobaltsalze, entsprechend dem Verhalten der Oxydulsalze derselben Metalle. Gegen die Magnetismen der letzteren sind die Atommagnetismen der drei Cyanide um gleich viel verringert. 5) Das magnetische Verhalten der oxals. Doppelsalze des Eisenoxyduls und Eisenoxyds beweist, entgegengesetzt den davon abweichenden Hypothesen, daß diese Salze auch in festem Zustande eine ganz ähnliche Constitution haben, wie die übrigen Eisenoxydul- und Eisenoxydsalze. 6) Dagegen besitzt das colloïde Eisenoxyd einen nur etwa 0·21 mal so großen Atommagnetismus wie die Eisenoxydsalze und das Eisenoxydhydrat, so daß in ihm also die magnetische Atomgruppe wesentlich andere Eigenschaften zeigt. 7) Während das magnetische Verhalten der ammoniakalischen Kupfer- und Nickelverbindungen, mit Rücksicht auf den Einfluß der Dichtigkeitsveränderungen, sich als nahezu das gleiche ergibt, wie das der übrigen Sauerstoff- und Haloïdsalze, also in beiden Salzreihen die magnetischen Atomgruppen wesentlich dieselben sind, zeigen die sehr schwachen Magnetismen der Purpureo- und Luteokobaltiakverbindungen ihre von der Constitution der einfacheren Salze wesentlich abweichenden Atomgruppirungen. 8) Bei bedeutenden Aenderungen der Dichtigkeit kann sich in einzelnen Fällen der Magnetismus der Verbindungen in festem Zustande von dem Magnetismus derselben Verbindungen in der Lösung wesentlich unterscheiden, so z. B. bei dem Kupferbromid, Kobaltchlorür u. s. f. 9) Die Oxyde der magnetischen Metalle sind viel schwächer magnetisch als ihre Oxydhydrate und Salze; doch ist noch nicht mit Sicherheit festzustellen, inwieweit dieser Unterschied auf Aenderungen der Dichtigkeit oder Verschiedenheit der Atomgruppirung zurückzuführen ist. 10) Die Schwefelverbindungen der magnetischen Metalle sind meist sehr viel schwächer magnetisch als die ihnen entsprechenden Salze. 11) Zwei einfache diamagnetische Elemente (Brom und Kupfer) können eine magnetische Verbindung liefern, während umgekehrt ein magnetisches Element bei seiner Verbindung mit einem fast indifferenten oder schwach diamagnetischen Radical (Schwefel, Cyan in den Doppelcyanüren) seinen Magnetismus verlieren kann.

Weitere einschlägige Beobachtungen von G. Wiedemann und insbesondere die

Anwendung der magnetischen Eigenschaften verschiedener Eisenverbindungen zur Erkennung des Bindungsverhältnisses von Eisenoxyd und Säuren in Lösungen sind schon auf S. 548 bis 550 mitgetheilt worden.

Das metallische *Kupfer* ist entschieden, wenn auch sehr schwach diamagnetisch. G. Wiedemann (*Pogg.* 1868, 135, 185). Die *Kupferoxydsalze* erweisen sich als magnetisch (das. 184). Auch die wasserfreien Haloïdsalze des Kupfers sind magnetisch, z. B. Kupferbromid, erhalten durch Auflösen des diamagnetischen Kupfers in dem gleichfalls diamagnetischen Brom, ist entschieden und stark magnetisch (das. 186). Die *Kupferoxydulsalze* sind dagegen ganz entschieden, wenn auch nur sehr schwach, diamagnetisch (das. 194).

Alle Quarzarten sind *diamagnetisch* und scheinbare Ausnahmen kommen nur bei solchen Platten vor, welche noch zum Theil von der natürlichen rauhen Oberfläche begrenzt sind, auf der sich magnetisirbare Substanzen, von Natur oder beim Schleifen der anderen Flächen zurückgeblieben, festsetzen können. H. W. Dove (*Berl. Akad. Ber.* 1871, 148; *J. B.* 1871, 144).

Durch Untersuchungen über den Einfluß mechanischer Veränderungen auf die *magnetische Drehungsfähigkeit* einiger Substanzen kam R. Lüdtge (*Pogg.* 137, 271; *J. B.* 1869, 159) zu den Schlüssen: 1) daß die schnelle Kühlung oder seitliche Pressung der Gläser die magnetische Drehungsfähigkeit nicht aufhebt, sondern nur schwächt; 2) daß Quarzkrystalle auch in Richtungen, die gegen die optische Axe geneigt sind, die magnetische Drehungsfähigkeit besitzen, und daß sich dieselbe mit größerer Neigung vermindert und bei senkrechtem Gang der Lichtstrahlen gegen die optische Axe gleich Null wird; 3) daß überhaupt die Annahme, „doppelt brechende Körper zeigen die magnetische Drehung nur in der Richtung der optischen Axe" in dieser Allgemeinheit nicht zulässig ist; 4) daß Temperaturerhöhung beim Faraday'schen, beim Flintglase und beim Kronglase keine Vermehrung der Drehungsfähigkeit zur Folge hat, wie Matteucci angibt, sondern daß, wenn überhaupt eine Veränderung eintritt, dieß nur eine Verminderung sein dürfte.

Von natürlich vorkommenden Verbindungen zeigt das *Magneteisenerz* bisweilen auch polaren Magnetismus und verhält sich dann wie ein wirklicher Magnet.

Die *Intensität des Magnetismus* verschiedener Körper ist bestimmt worden von Becquerel (*Ann. chim. phys.* [3] 32), von Plücker (*Pogg.* 74), von Faraday (*Phil. Mag.* 1853, [4] 5). Die relativen Werthe der Magnetismen verschiedener Substanzen gelten nur für die magnetisirende Kraft, für welche sie bestimmt sind; für andere magnetisirende Kräfte fallen dieselben anders aus. Da indeß bei nicht zu großen Kräften die Magnetismen den magnetisirenden Kräften proportional wachsen, so geben die gefundenen Zahlen doch im Allgemeinen ein Bild von dem Verhältniß, in welchem die verschiedenen Substanzen magnetisirt werden können.

Plücker gibt für die Magnetismen der verschiedenen Substanzen bei gleichem Gewichte für die Einheit der magnetisirenden Kraft folgende Werthe:

Eisen	1000000	Eisenoxyd	759
Kobalt	1009000	Nickeloxyd . . .	287
Nickel	465800	Wismuth	23·6
Kobaltoxydhydrat .	2178	Phosphor	16·5.

Diese Zahlen geben die Verhältnisse der Magnetismen der verschiedenen Substanzen, wenn sie fein vertheilt sind. Das Verhältniß zwischen dem Magnetismus des Wismuths und des Eisens ist ein ganz anderes, wenn man die massiven Metalle mit einander vergleicht. Der specifische Magnetismus des massiven Eisens ist etwa 2·5-millionenmal größer als der Diamagnetismus des massiven Wismuths.

In der nachstehenden Tabelle, nach Becquerel, sind die diamagnetischen Kräfte mit dem negativen Vorzeichen versehen, der Mag-

netismus des Wassers ist gleich — 10 gesetzt; die Zahlen gelten für gleiche Volume:

Feste Körper.		*Flüssigkeiten.*	
Wasser	— 10·00	Wasser	— 10
Zink	— 2·5	Alkohol	— 7·89
Wachs, weiß	— 5·68	Schwefelkohlenstoff	— 13·30
Schwefel	— 11·37	Kochsalzlösung spec. Gew. 1·205	— 11·28
Werkblei	— 15·28	Nickelvitriollös. „ „ 1·082	+ 21·60
Phosphor	— 16·39	Eisenvitriollös. „ „ 1·192	+ 211·16
Selen	— 16·52	Eisenchlorürlös. „ „ 1·276	+ 360·70
Wismuth	— 217·6	„ „ „ 1·433	+ 558·13.

Hier sind die Magnetismen den Massen proportional zu setzen, da die einzelnen Moleküle nicht auf einander einwirken. Man erhält daher die Magnetismen gleicher Gewichte durch Division obiger Zahlen durch die Dichtigkeit der betreffenden Substanz.

Den Magnetismus fein vertheilten mit Fett verriebenen Eisens gleich 1000000 gesetzt, findet BECQUEREL für ein gleiches Gewicht Wasser 3·1. Daraus ergibt sich für den Diamagnetismus des Wismuths bezogen auf ein gleiches Gewicht Eisen 7·5. (Nach A. WÜLLNER's *Lehrb. der Experimentalphysik* 1872, 2. Aufl., 823).

Optisch-chemische Erscheinungen.

Die *optischen Verhältnisse der Krystalle* wurden schon gelegentlich der Besprechung der Krystallformen auf S. 328 bis 336 abgehandelt.

Was die noch kaum in das Bereich der Forschung gezogenen Beziehungen der *Farbe* zur chemischen Zusammensetzung der Verbindungen anlangt, so sind in *gefärbten organischen Verbindungen* nach C. GRAEBE und C. LIEBERMANN (*Deutsche Ges. Ber.* 1868, 106; *J. B.* 1868, 105) die Sauerstoff- und Stickstoffatome in einer innigeren Verbindung unter sich enthalten als in den farblosen. So werden das *Chinon* und seine zahlreichen Substitutionsproducte, wie auch die *Chinone des Naphtalins* (Chloroxynaphtalinsäure u. s. w.) und die des *Anthracens* (Farbstoffe des Krapps u. s. w.) ausnahmslos durch Reductionsmittel in farblose Oxyverbindnngen übergeführt, indem, wie bei der Bildung von Hydrochinon aus Chinon, die beiden unter sich verbundenen Sauerstoffatome auseinander gerissen und die freiwerdenden Valenzen durch Wasserstoff ersetzt werden. In derselben Weise wie die Sauerstoffatome im Chinon verhalten sich zwei Stickstoffatome in verschiedenen gefärbten Verbindungen: aus dem Triamidophenol entsteht, indem nach Wegnahme zweier Wasserstoffatome sich zwei Stickstoffatome unter sich verbinden, das blau gefärbte *Diimidoamidophenol*; das farblose Hydrazobenzol geht durch Wasserstoffverlust in das gelbrothe *Azobenzol* über; die gleiche Beziehung besteht zwischen Leukanilin- und *Rosanilinsalzen*, wie auch zwischen Indigweiß und *Indigblau*.

Bezüglich des Grunds der färbenden Eigenschaften der aromatischen Körper stellt O. N. WITT (*Deutsche Ges. Ber.* 1876, 522) folgende Sätze auf: 1) Die Farbstoffnatur aromatischer Körper ist bedingt durch die gleichzeitige Anwesenheit einer farbstoffgebenden und einer salzbildenden Gruppe. 2) Die farbstoffgebende Gruppe äußert ihren farbstofferzeugenden Einfluß mehr in den salzartigen Verbindungen der

Farbstoffe als wenn dieselben im freien Zustande sich befinden. 3) Von zwei im Uebrigen gleichgebauten Farbstoffen ist derjenige der bessere, dessen Salze beständiger sind. Indem WITT für diese Sätze Beispiele aufführt, kann er nicht verhehlen, daß ihm bis jetzt namentlich kein Schluß möglich gewesen ist, welche Gruppen geeignet sind als Farbstoff gebende zu wirken.

Leuchten.

Versuche über den Einfluß des atmosphärischen *Drucks* auf das *Licht* der Verbrennung hat FRANKLAND (*Lond. R. Soc. Proc.* 11, 137, 366; *J. B.* 1861, 90) angestellt. Kerzen brannten auf dem Montblanc mit äußerst schwachem Lichte. Weitere Versuche mit gewöhnlichem wie mit naphtalinisirtem Leuchtgas, das fast die doppelte Leuchtkraft des gewöhnlichen besaß, zeigten, daß die Leuchtkraft der gewöhnlichen Flammen von dem Druck des sie unterhaltenden Mediums abhängt und daß die Verdünnung der Luft vom atmosphärischen Druck abwärts eine gleichförmige Lichtverminderung hervorbringt, bis der Druck auf etwa 14 engl. Zoll gesunken ist, unterhalb welcher Grenze die Leuchtkraft in einem weniger raschen Gange abnimmt.

Eine Flamme, deren Leuchtkraft bei 30 engl. Zoll gleich 100 gesetzt wird, verliert für jede Druckverminderung von 1 engl. Zoll Quecksilber annähernd 5·1 Proc. der Helligkeit bis herab zu 14 engl. Zoll. Bei vermehrtem Druck nahm die Leuchtkraft einer mit Amylalkohol gespeisten Flamme bis zu 2 atm ebenfalls proportional dem Druck zu, darüber hinaus war die Lichtzunahme eine raschere. Die Flamme setzte indessen dabei Ruß ab, eine Erscheinung, die bei anderen Flammen, welche unter niederem Druck eine meßbare Leuchtkraft besaßen, schon bei geringer Erhöhung des Drucks über den der Atmosphäre eintritt. Flammen, welche kaum leuchten, z. B. eine rein blau brennende Alkoholflamme, werden unter einem Druck von mehreren Atmosphären stark leuchtend durch in Folge dieser Zusammendrückung bewirkte Ausscheidung von Kohletheilchen. — Bezüglich der Ursachen dieser Helligkeitsveränderungen kommt FRANKLAND zu dem Schluß, daß die Folgen der Druckverminderung, nämlich die erhöhte Beweglichkeit der Gase und das vergrößerte Volum der Flamme zur Erklärung hinreichten und daß diese Veränderungen der Leuchtkraft hauptsächlich, wenn nicht gänzlich, abhingen von dem leichten Zutritt oder Abschluß des atmosphärischen Sauerstoffs in Bezug auf das Innere der Flamme. Später hat FRANKLAND (*Dingl. pol. J.* 185, 279; *J. B.* 1867, 126; *Ann. chim. phys.* [4] 16, 103; *J. B.* 1869, 161) die Ansicht begründet, daß das *Leuchten der Flamme* nicht, wie gewöhnlich angenommen wird, von dem Glühen ausgeschiedener fester Partikeln, sondern vielmehr von dem Dichtigkeitszustande der brennbaren Dämpfe abhängig sei, also auf dem heftigen Erglühen sehr dichter Dämpfe oder Gase beruhe. Die Verbrennung des metallischen Arsens, des Schwefelarsens, sowie die von arsenhaltigem Wasserstoff oder von Wasserstoff, worin arsenige Säure verdampft wurde, erfolgt im Sauerstoff mit intensiver Lichtentwicklung, obgleich kein fester Körper ausgeschieden wird; dasselbe ist auch bei der Verbrennung des Phosphors anzunehmen. Wird Schwefelkohlenstoff in Luft verbrannt, so läßt sich in der wenig leuchtenden Flamme kein ausgeschiedener Kohlenstoff nachweisen, eine eingeschobene Porcellanplatte bedeckt sich nicht mit Ruß, noch weniger ist derselbe daher bei der Verbrennung in Sauerstoff oder Stickoxyd vorauszusetzen, und gleichwohl entwickelt die Flamme in diesem Falle in Folge der gesteigerten Temperatur ein intensives Licht. Gewöhnliches oder Chlorknallgas verbrennen in geschlossenen Gefäßen mit stark leuchtender Flamme; ebenso ein Ge-

menge von Kohlenoxyd und Sauerstoff. Die Lichtentwicklung der Arsenflamme wird durch Verminderung des Drucks verringert, durch Steigerung des Drucks erhöht; die wenig leuchtende Weingeistflamme nimmt in comprimirter Luft lebhaften Glanz an (vergl. S. 756). Die Flamme des in Sauerstoff brennenden Arsendampfs und die einer Mischung von Schwefelkohlenstoffdampf und Stickoxyd geben ferner ein continuirliches Spectrum; ein solches ist daher keineswegs von der Anwesenheit glühender fester Theilchen abhängig. FRANKLAND gelangt daher zu der Ansicht, daß die Quelle des Gas- oder Kerzenlichts nicht in glühenden Kohlenstofftheilchen zu suchen sei, sondern daß der Glanz desselben der chemischen Umsetzung *dichter* aber durchsichtiger Kohlenwasserstoffe entspringe, und faßt die Ergebnisse Seiner noch erweiterten Untersuchungen in dem allgemeineren Satz zusammen, daß dichtere Gase und Dämpfe bei einer bedeutend niedrigeren Temperatur leuchtend werden, als gasförmige Körper von einem verhältnißmäßig geringeren spec. Gew., fast ganz wenn nicht ganz unabhängig von der Natur des Gases oder Dampfs. Derselbe ließ ausströmenden Wasserstoff oder Kohlenoxyd unter einem im Allgemeinen bis zu 20 Atmosphären wachsenden Druck brennen. Die Lichtentwicklung des im Sauerstoff brennenden Wasserstoffs hat bei einem Druck von 2 atm sehr merklich zugenommen, bei 10 atm kann man bei einem ungefähr 1 Zoll langen Licht ein Journal in einer Entfernung von 2 Fuß lesen, und das Spectrum dieser Flamme ist glänzend und vollständig continuirlich vom Roth bis zum Violet. Die von Anfang an schon stärker leuchtende Flamme des Kohlenoxyds in Sauerstoff ist auch bei einem Druck von 10 Atmosphären leuchtender als eine gleich große Wasserstoffflamme unter demselben Druck, ihr Spectrum ist dabei sehr glänzend und vollständig continuirlich. — Wenn die Verbrennung bei dichteren Gasen eine glänzendere ist, so mußte auch der Durchgang des elektrischen Funkens durch verschiedene Gase eine mit der Dichte wachsende Lichtmenge geben. Diese Schlußfolgerung fand FRANKLAND bestätigt, indem Er unter möglichst gleichen Bedingungen elektrische Funken durch Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor und schweflige Säure gehen ließ. Dabei war für jedes einzelne Gas die Lichtentwicklung bei stärkerem Druck eine größere. Auch war der elektrische Bogen einer Säule von 50 GROVE'schen Elementen viel leuchtender bei Einbringung von Quecksilberdampf an Stelle von Luft in den Entladungsweg zwischen den Kohlenspitzen. Das schwache Licht bei Verbrennung von Phosphor in Chlor schien eine Ausnahme von dem besagten Gesetze zu bilden, indem gemäß der hohen Dichte des Phosphortrichlorids die Lichtentwicklung eine bedeutende sein sollte. Aber der Lichtglanz einer Flamme hängt auch von ihrer Temperatur ab. Letztere muß im erwähnten Falle bedeutend geringer sein als bei der Verbrennung des Phosphors in Sauerstoff, da nach ANDREWS der Phosphor in letzterem Falle mehr wie die 4fache Wärmeentbindung liefert als im ersteren, und man voraussetzen darf, daß die specifische Wärme der Phosphorsäure nicht in demselben Verhältniß beträchtlicher ist, als diejenige des Phosphortrichlorids. Dem entsprechend erhielt FRANKLAND ein glänzendes weißes Licht, wenn Er die Elemente Phosphor und Chlor vorher auf 500° erhitzte.

Die *Leuchtkraft einer Gasflamme* wird hauptsächlich durch beigemengte flüchtige kohlenstoffreichere Kohlenwasserstoffe, wie *Benzol*, Cumol, Toluol u. s. w. bedingt. Mit Benzoldämpfen vermischtes Wasserstoffgas liefert eine Flamme von ungewöhnlich großer Lichtintensität. Die Leuchtkraft des gewöhnlichen Leuchtgases wird durch Ueberleiten desselben über Benzol ungemein erhöht. R. BÖTTGER (*J. B.* 1861, 93). — Entzieht man dem gewöhnlichen Steinkohlengas das in ihm enthaltene Benzol und auch Naphtalin, so verliert es seine Leuchtkraft. PITSCHKE (*Arch. Pharm.* [2] 81, 257; *J. B.* 1855, 897). — Ein Apparat, das Leuchtgas mit den Dämpfen von Steinkohlentheeröl zu imprägniren, wurde construirt von ROWLAND (Aus *Lond. J. of Arts*, Juli 1856, 23 in *Dingl. pol. J.* 142, 97; *J. B.* 1856, 817).

Nach einer Untersuchung von KERSTEN (*J. pr. Chem.* 84, 290; *J. B.* 1861, 92) wird in der *Flamme* nicht, wie meist angenommen wird, der Wasserstoff eher als der ausgeschiedene und leuchtende Kohlenstoff *verbrannt*, sondern umgekehrt.

Die Flamme der BUNSEN'schen Lampe kann man leuchtend machen durch Einbringen von Eisenchlorür, Kupferchlorür, Palladium- und Goldchlorid; dagegen gelingt dieses nicht mit den Chloriden der flüchtigen Metalle ($ZnCl^2$, $SbCl^3$, $HgCl^2$ u. s. w.) und denen der Alkalien und Erden.

Flamme von comprimirtem Leuchtgas. Läßt man comprimirtes Gas aus wenig geöffnetem Hahne ausströmen, so brennt es mit einer Flamme von größerer Leuchtkraft, als die gewöhnlichen Straßenlaternen sie besitzen. Oeffnet man den Hahn weiter, so wird von dem Gase Luft mitgerissen, dieselbe mischt sich dem Gase zu, in Folge davon nimmt die Leuchtkraft der Flamme ab, verschwindet schließlich ganz. Bei starkem Druck des Gases beginnt die Flamme nicht am Brenner, ein dunkler Raum ist zwischen Brenner und Flamme, der bei 2 atm Druck fast 4 cm hoch ist. Die Temperatur dieses dunklen Theiles ist sehr niedrig. Ein Metalldraht glüht in demselben nicht. Nähert man aber den Metalldraht in dem dunklen Flammentheil der leuchtenden Flamme und führt ihn dann wieder dem Brenner zu, so folgt die Flamme dem Drahte in den dunklen Theil. Diese dunkle Partie der Flamme aspirirt Luft in hohem Grade. Das Spectrum der Flamme des comprimirten Gases ist discontinuirlich, es zeigt fünf helle Linien. Bei kleiner Ausströmungsgeschwindigkeit ist das Spectrum der Flamme continuirlich. F. BENEVIDES (Aus *Ann. chim. phys.* [4] **28**, 358, in *Dingl. pol. J.* **208**, 155; *J. B.* 1873, 1100).

Trotz der interessanten Untersuchungen von FRANKLAND (s. S. 756) ist doch die Ursache des *Nichtleuchtens* der BUNSEN'schen Brenner und ähnlicher *Flammen* noch nicht hinreichend erklärt. Daß es nicht die vollständigere Verbrennung des mit Luft gemischten Leuchtgases ist, welche das Leuchten verhindert, geht aus K. KNAPP's (*J. pr. Chem.* [2] **1**, 428; *J. B.* 1870, 161) Versuchen hervor, welche zeigen, daß auch die Einleitung von Stickstoff, Salzsäuregas oder Kohlensäure der Flamme dieselbe Färbung ertheilt, wie sie der gewöhnliche BUNSEN'sche Brenner darbietet. KNAPP hält dafür, daß die Abkühlung, sowie die Verdünnung des Gases Theil haben am Verschwinden der Leuchtkraft. Letztere Ursache vermindert ja auch die Leuchtkraft der Flammen unter der Luftpumpe und auf hohen Bergen (vergl. S. 251).

Dieses Entleuchten einer Flamme durch Einströmen von Stickstoff, Kohlensäure, Luft u. s. w. beruht, wie W. STEIN (*Polyt. Centr.* **28**, 40, 302; *J. B.* 1874, 1195) durch Versuche zeigt, nicht auf einer so bedeutenden Temperaturerniedrigung, daß die Abscheidung von Kohlenstoff dadurch verhindert würde, sondern auf der vermehrten Zufuhr von atmosphärischem Sauerstoff. Durch die Zufuhr von fremden Gasen werden diese mit auf die Temperatur der Flamme erhitzt, die aufsteigende Gassäule wird vergrößert, sie bewegt sich schneller und zieht daher in größeren Mengen atmosphärische Luft an und in sich. Auch durch das Einströmen des kalten Gases in die heiße Flamme tritt eine jeden Augenblick sich wiederholende stellenweise Abkühlung der Gase im Innern der Flamme ein, es entsteht an der betreffenden Stelle momentan ein Vacuum, dessen Wirkung darin besteht, atmosphärische Luft in die Flamme hineinzusaugen.

Das *Leuchten der Flamme* des BUNSEN'schen Brenners kann nach F. WIBEL (*Deutsche Ges. Ber.* 1875, 226; *J. B.* 1875, 117) durch Erwärmen der Brennerröhre hervorgerufen werden und ist deßhalb das Nichtleuchten der gewöhnlichen BUNSEN'schen Flamme und der nach KNAPP (siehe oben) durch Einleiten indifferenter Gase entleuchteten Flammen der Abkühlung des Flammeninneren zuzuschreiben.

Durch die Discussion fremder und eigener Versuche kommt K. HEUMANN (*Deutsche Ges. Ber.* 1875, 745; *J. B.* 1875, 117) zu dem Resultat: *Entleuchtung* kann eintreten 1) durch Abkühlung; 2) durch Verdünnung mit indifferentem Gas, welche nicht nur durch Wärmebindung, sondern, wie die gewöhnliche BUNSEN'sche Flamme zeigt, auch für sich allein wirksam

ist und durch Temperaturerhöhung des Flammeninneren unwirksam gemacht werden kann; 3) durch energische Zerstörung (Oxydation) der leuchtenden Materie, wobei die Leuchtkraft durch Verdünnung des Sauerstoffs mit indifferenten Gasen wiederhergestellt wird.

Bezüglich der *Natur des Lichtträgers in leuchtenden Kohlenwasserstoffflammen* hat K. HEUMANN (*Deutsche Ges. Ber.* 1875, 1793) die von FRANKLAND (siehe S. 757) bestrittene *Anwesenheit festen Kohlenstoffs* in jenen Flammen zu erweisen versucht. Schwach leuchtende Kohlenwasserstoffflammen werden durch Chlor und Brom hell leuchtend, also kann die Leuchtkraft durch ausgeschiedenen festen Kohlenstoff bewirkt werden. Ein Stab, welcher von einer leuchtenden Flamme umspült ist, berußt sich fast nur an der dem Gasstrome entgegenstehenden Fläche. Die Berußung ist somit ein rein mechanischer Vorgang, denn wäre dieselbe eine Condensation von Dämpfen, so müßte sich ringsum Ruß anlagern. Auch an stark glühende Flächen findet Berußung statt, was gleichfalls mit FRANKLAND's Annahme, der Ruß sei als Dampf in der Flamme enthalten, nicht übereinstimmt. Die Durchsichtigkeit der Flamme ist keine bedeutende und vermindert sich um so mehr, je dicker die leuchtende Flammenschichte ist und je näher sie sich dem Zustande des Rußens befindet. — Durch zahlreiche Versuche wurde festgestellt, daß diejenigen Leuchtflammen, welche ihre Leuchtkraft der Anwesenheit eines festen staubförmig vertheilten Körpers verdanken, im Sonnenlicht einen charakteristischen Schatten werfen. Auch der umgekehrte Satz: „Flammen, welche im Sonnenlicht einen Schatten werfen, enthalten einen festen Körper in feiner Zertheilung", muß als giltig anerkannt werden, da diejenigen Leuchtflammen, welche nur aus Gasen und Dämpfen bestehen, keinen Schatten liefern. Die leuchtenden Kohlenwasserstoffflammen gehören zur ersteren Gruppe; sie werfen einen charakteristischen Schatten und enthalten daher einen festen Körper; daß derselbe Kohlenstoff sein muß, ist zweifellos. — Die Anwesenheit festen Kohlenstoffs würde am schlagendsten nachgewiesen sein, wenn es gelänge, die Kohletheilchen innerhalb der Flamme direct sichtbar zu machen. Dieselben sind indeß offenbar zu klein, rasch bewegt und zu dicht gedrängt. Warum man im oberen Theil der Rußsäule einer Terpentinölflamme getrennte Kohletheilchen bemerkt, im unteren dagegen nicht, beruht auf der Bildung größerer Flocken in Folge des Zusammenprallens der kleinen Stäubchen. Es gelang HEUMANN eine solche Stoßwirkung in der Leuchtflamme selbst hervorzurufen, indem Er zwei horizontale Flammen in besonderer Weise gegeneinander führte. Es entstand ein halbmondförmiger Flammenwulst, welcher übersät war mit deutlich getrennten glühenden Kohlepartikeln und sämmtliche Uebergangsstufen vom Funkenheer zum continuirlichen Lichtmantel zeigte.

Die *Structur der Flamme* des BUNSEN'schen Brenners ist nach Versuchen von R. BLOCHMANN (*Ueber die Vorgänge im Innern der nichtleuchtenden Flamme des* BUNSEN'schen *Brenners, Inaugural-Dissertation*, Königsberg 1873, 68) folgende: Die Flamme besteht im Wesentlichen aus zwei Verbrennungszonen, einer inneren und einer äußeren, die sich beide kegelmantelförmig vom Rande des Brenners erheben. Der durch die innere Verbrennungszone und die Ebene der Brennermündung begrenzte dunkle Gaskegel besteht aus noch unverbranntem mit Luft vermischtem Leuchtgas. Die beiden Verbrennungszonen schließen die Zersetzungs- und Verbrennungsproducte der inneren Verbrennungszone ein, die noch etwa 6 Proc. brennbarer Bestandtheile enthalten.

Einige Fälle von *Lichtentwicklung bei langsamer oder unvollständiger Oxydation* hat H. BAUMHAUER (*J. pr. Chem.* 102, 123, 361; *J. B.* 1867, 126) beobachtet. Er bestätigt, daß *Natrium* in völliger Dunkelheit sowohl auf frischen Schnittflächen als bei der Zersetzung des Wassers leuchtet und *Kalium* auf Schnittflächen noch intensiver, wiewohl wegen der rascheren Oxydation nur kürzere Zeit. *Schreibpapier*, auf einer heißen Ofenplatte bis zur beginnenden Bräunung erhitzt, gibt eine im Dunkeln deutlich sichtbare Lichtentwicklung und leuchtet noch einige Zeit nach der Entfernung von der Wärmequelle. Auch feines *Sägemehl* von Birkenholz, sowie *Kleie* geben im Dunkeln bei der Röstung ein solches phosphorisches Licht aus.

Phosphorescenz zeigen *Kalium* und namentlich *Natrium* bei Einwirkung der Luft in Folge stattfindender *Oxydation*. Auf frischen Schnittflächen leuchtet schon bei gewöhnlicher Temperatur vorübergehend das Kalium mit röthlicher, das Natrium mit grünlicher Farbe. Hat das Natrium bei gewöhnlicher Temperatur zu leuchten aufgehört, so ruft Erwärmen auf 60 bis 70° wieder lebhaftes Phosphoresciren hervor. Linnemann (*J. pr. Chem.* 75, 128; *J. B.* 1858, 116). Schon Petrie (*Instit.* 1850, 365; *J. B.* 1850, 121) hat Beobachtungen über die Phosphorescenz des Kaliums mitgetheilt.

Die einem *Rochen* abgenommene *leuchtende Substanz* war grauweiß, erschien im Dunkeln ölartig, klebte an den Fingern und leuchtete unter Wasser wie an der Luft. Nach 24 Stunden hörte unter destillirtem Wasser das Leuchten auf und die schwarzbraun gewordene Substanz roch nach faulem Käse. Durch Kochen mit Salpetersäure erzeugte sich keine nachweisbare Phosphorsäure. Unter dem Mikroskop erschien die leuchtende Masse structurlos; sie enthielt aber viele kleine runde Körner, Sporen von Pilzen. T. L. Phipson (*Compt. rend.* 51, 541; *J. B.* 1860, 597).

Eine große Zahl von Fällen des *Leuchtens lebender Thiere* findet sich verzeichnet in Gmelin's *Handb.* 1843, 4. Aufl. 1, 173 bis 179.

Auch *leuchtende lebende Pflanzen* sind beobachtet worden, wie z. B. Agaricus olearius, bei welchem, nach Beobachtungen von Fabre (*Compt. rend.* 41, 1245; *Pogg.* 97, 335; *J. B.* 1855, 106), das Leuchten von gesteigerter Kohlensäureentwicklung begleitet ist. Beide Erscheinungen werden im Vacuum, sowie durch Temperaturerniedrigung unter —10° und durch Eintauchen des Pilzes in Wasserstoffgas oder Kohlensäure auf einige Zeit unterbrochen. In gewöhnlichem Wasser erlischt das Leuchten allmählich, in ausgekochtem rasch, kehrt aber dann in der Luft wieder. Bestrahlung durch Sonnenlicht hat keinen Einfluß. Eine Temperaturerhöhung konnte als Begleiterin des Leuchtens nicht nachgewiesen werden.

Weitere Fälle des *Leuchtens lebender Pflanzen* finden sich verzeichnet in Gmelin's *Handb.* 1843, 4. Aufl. 1, 179.

Das vielfach beobachtete *Leuchten faulender Thiere* und *Pflanzen* dürfte wohl ebenfalls in einer stattfindenden Oxydation seinen Grund haben. Eingehende Beschreibung beobachteter Fälle findet sich in Gmelin's *Handbuch* 1843, 4. Aufl. 1, 180 bis 184.

Leuchten bei der Krystallisation. Löst man die durchsichtige *arsenige Säure* in kochender verdünnter Salzsäure und läßt die Lösung langsam erkalten, so leuchtet jeder sich ausscheidende Krystall lebhaft. Die undurchsichtig gewordene Säure zeigt keine Lichtentwicklung, wenn sie nicht noch durchsichtige enthält. Indem also die amorphe arsenige Säure beim Krystallisiren aus ihrer salzsauren Lösung in krystallinische übergeht wird Licht frei. H. Rose (*Pogg.* 35, 481).

Auch bei der Krystallisation eines vor der Lösung zusammengeschmolzenen *Doppelsalzes von schwefels. Kali mit schwefels. Natron* wird Licht frei. H. Rose (*Pogg.* 35).

Eine gesättigte Lösung von *Fluornatrium* zeigte bei sehr langsamem Abdampfen viele lebhafte blaßgelbe Lichtfunken, die bald von diesem bald von jenem Punkte der sich bildenden Krystalle hervorschossen, beim Bewegen zunahmen und erst verschwanden als die Flüssigkeit völlig verdampft war. Bei Wiederholung des Versuchs mit demselben Salze und Gefäße zeigte sich nichts mehr. Berzelius. Auch von H. Rose (*Pogg.* 52, 589) beobachtet. (Vergl. auch das unten folgende Kapitel über „Phosphorescenz und Fluorescenz").

Wenn ein Körper unter bedeutender *Wärmeentbindung* plötzlich aus einer *Modification* in eine andere übergeht, so können auch die Bedingungen für eine Lichtentwicklung gegeben sein.

Circularpolarisation.

Folgende *Gesetze der Circularpolarisation* hatte Biot (*Ann. chim. phys.* [3] **36**, 257, 405; **10**, 5, 175, 307, 385; **11**, 82; **28**, 215, 351; **29**, 35, 341, 430; *J. B.* 1852, 163) aus seinen umfassenden Untersuchungen erschlossen: 1) Die Drehung der Schwingungsebene ist der Dicke der von dem Lichtstrahl durchlaufenen Schichte proportional, so lange der optisch wirksame Körper entweder in reinem Zustande oder immer in gleichem Grade der Verdünnung angewendet wird. 2) Bei Zumischung optisch unwirksamer Körper, wie z. B. Wasser, Alkohol, Essigsäure, verhält sich die Drehung der Schwingungsebene dem Gewichtsantheil an der optisch wirksamen Substanz proportional, wonach also in Verbindung mit dem vorigen Satze gefolgert werden kann, daß die Stärke der Drehung im Verhältniß der Anzahl optisch wirksamer Moleküle steht, welchen der Strahl auf seinem Wege durch die Mischung begegnet. (Vergl. die nächstfolgenden Seiten.) 3) Die Ablenkungen, welche die Schwingungsebenen der verschiedenen Farbenstrahlen erleiden, stehen sehr nahe im umgekehrten Verhältniß des Quadrats der Wellenlängen.

Der *Einfluß optisch und chemisch inactiver Lösungsmittel auf das Drehungsvermögen optisch activer Substanzen* ist untersucht worden von A. C. Oudemans (*Pogg.* **148**, 337; *Ann. Pharm.* 166, 65; *J. B.* 1873, 169). In der folgenden Tabelle bedeutet c den Concentrationsgrad, d. h. das Verhältniß des Gewichts der gelösten activen Substanz zum Gewicht der Lösung; (α) ist das specifische Drehungsvermögen nach Biot's Definition. Aus der Tabelle geht hervor, daß verschiedene Substanzen sehr verschiedene Einwirkungen von Seiten der Lösungsmittel erfahren.

Substanz.	Lösungsmittel.	c	(α)
Rohrzucker	Wasser	0·056	+ 66°·9
"	Alkohol 50 Proc.	0·050	+ 66·4
Leichtes Cubebenöl	Unvermischt	—	— 40·8
" "	Alkohol	0·061	— 41·6
" "	Benzol	0·060	— 41·6
" "	Chloroform	0·075	— 41·7
Cinchonin	Alkohol	0·006 bis 0·008	+ 228
"	Chloroform	0·004 bis 0·005	+ 212
Schwefels. Cinchonin	Wasser	0·014	+ 169
" "	Alkohol	0·023	+ 191
" "	Alkohol	0·055	+ 193
Salpeters. Cinchonin	Wasser	0·020	+ 154
" "	Alkohol	0·022	+ 172
Salzs. Cinchonin	Wasser	0·016	+ 162
" "	Wasser	0·026	+ 158
" "	Wasser	0·031	+ 156
" "	Alkohol 93 Proc.	0·054	+ 175
Brucin	Alkohol	0·054	— 35
"	Chloroform	0·019	— 127
"	Chloroform	0·049	— 119

Substanz.	Lösungsmittel.	c	(α)
Podocarpinsäure	Alkohol	0·04	+ 136
„	Alkohol 93 Proc.	0·09	+ 136
„	Aether	0·04	+ 130
„	Aether	0·07	+ 130
Podocarpins. Natron	Wasser	0·046	+ 82
„ „	Wasser	0·064	+ 79
„ „	Wasser	0·138	+ 73
„ „	Alkohol	0·09	+ 86
Phloridzin	Alkohol	0·046	+ 52
„	Holzgeist	0·039	+ 52

Mischungen zweier Lösungsmittel können ganz andere Modificationen des Drehungsvermögens hervorbringen, als man aus ihren isolirten Einwirkungen zu schließen geneigt ist. Man kann in einer alkoholischen Lösung von Cinchonin ungefähr die Hälfte des Alkohols durch Chloroform ersetzen, ohne daß dadurch ein erheblicher Einfluß auf das spec. Drehungsvermögen des Cinchonins ausgeübt wird; wird dagegen bei einer Lösung von Cinchonin in Chloroform nur $^1/_{300}$ des Lösungsmittels durch Alkohol ersetzt, so entsteht schon eine Differenz von 4° im spec. Drehungsvermögen. Letztere Größe ist ein Maximum ($\alpha = 237·3°$), wenn zur Lösung ein Gemisch von 10 Proc. Alkohol und 90 Proc. Chloroform verwandt wird. Die gefundenen Thatsachen zeigen, welche Sorgfalt bei dergleichen Versuchen auf Anwendung ganz reiner Lösungsmittel verwandt werden muß. Das Verhalten der Mischungen legt die Frage nahe, ob es in Verbindung stehe mit der verschiedenen Löslichkeit der betreffenden Substanz in den verschieden zusammengesetzten Mischungen. Versuche über die *Löslichkeit des Cinchonins* in 12 Mischungen aus Alkohol und Chloroform zeigen, daß die Löslichkeit des Cinchonins in Chloroform (0·28 in 100 Gewichtstheilen des Mittels) kleiner ist, als diejenige in Alkohol (0·77 auf 100); daß die Löslichkeit bei steigenden Mengen Chloroform viel weniger schnell zunimmt als bei steigenden Mengen Alkohol; endlich daß Cinchonin am meisten löslich ist (5·9 in 100) in einer Mischung von 20 Proc. Alkohol und 80 Proc. Chloroform. Alle untersuchten Körper zeigen ein größeres Drehungsvermögen in denjenigen Mitteln, worin sie leichter löslich sind.

Zur Kenntniß des *specifischen Drehungsvermögens gelöster Substanzen* hat neuerdings H. Landolt (*Deutsche Ges. Ber.* 1876, 901) sorgfältigst ausgeführte Versuche mitgetheilt, deren allgemeinere Ergebnisse nachstehend wiedergegeben sind. Die specifische Drehung [α], d. h. der Winkel, um welchen die Polarisationsebene eines Strahles abgelenkt wird, wenn derselbe durch eine 1 dcm lange Schicht einer Flüssigkeit geht, welche in 1 cbcm 1 g activer Substanz enthält, ergibt sich bekanntlich aus den Formeln:

$$1)\ [\alpha] = \frac{a}{l\,.\,d} \qquad 2)\ [\alpha] = \frac{a}{l\,.\,d\,.\,\frac{p}{100}} \text{ oder } \frac{a}{l\,.\,\frac{c}{100}},$$

von welchen 1) für reine, flüssige, active Körper, 2) für Lösungen gilt, und worin bedeutet:

a der beobachtete Ablenkungswinkel in Graden und Decimalen derselben; l die Länge der angewandten Flüssigkeitssäule in Decimetern, d das spec. Gewicht der reinen activen Substanz oder ihrer Lösung; c die Concentration, d. h. die Anzahl Gramme activer Substanz in 100 cbcm Lösung; p der Procentgehalt, d. h. die Gewichtsmenge activer Substanz in 100 Gewichtstheilen Lösung; q soll in der Folge die Gewichtsmenge an inactivem Lösungsmittel in 100 Gewichtstheilen Lösung bezeichnen, so daß demnach $p + q = 100$.

Die specifische Drehung einer reinen, flüssigen, activen Substanz ist, wenn a und d stets bei der nämlichen Temperatur bestimmt werden, eine constante Zahl. Ermittelt man nun für einen solchen Körper z. B. Terpentinöl, die spec. Rotation erst für sich und hierauf in Gemengen mit indifferenten Lösungsmitteln, so ergeben sich, wie zuerst BIOT (*Ann. chim. phys.* [3] 36, 257) nachgewiesen hat, aus den letztern Werthe, welche von der für die reine Substanz erhaltenen mehr oder minder stark abweichen; es erleidet also das ursprüngliche Drehungsvermögen des Körpers durch die Gegenwart inactiver Moleküle Veränderungen. Diese letztern hängen nun nicht blos ab von der Natur des Verdünnungsmittels, sondern auch von dessen Menge, und zwar zeigen die einen activen Substanzen bei steigendem Zusatz der inactiven Flüssigkeit eine fortwährende Vermehrung ihrer spec. Rotation, während bei andern eine Verminderung auftritt. Für ein und dasselbe Lösungsmittel, die nämliche Concentration und gleiche Temperatur ist dagegen die spec. Drehung eines Körpers constant.

Ist die active Substanz fest, läßt sich dieselbe also nur in Lösungen der Beobachtung unterwerfen, so resultiren wieder je nach der Zusammensetzung der letztern für $[\alpha]$ verschiedene Werthe, und zwar können diese Aenderungen, wie in neuerer Zeit namentlich HESSE (siehe S. 776) bei einer Menge von Körpern nachgewiesen hat, sehr bedeutende sein. Solche aus Lösungen abgeleitete Zahlen werden nun nicht mehr die ursprüngliche specifische Rotation der reinen Substanz angeben, sondern einen durch Einfluß der inactiven Flüssigkeit veränderten Werth, von welchem es ganz unbekannt ist, wie weit derselbe von der erstern abweicht. Es hat daher die Mittheilung dieser Zahlen nur dann eine Bedeutung, wenn man gleich die Zusammensetzung der Lösungen anführt, auf welche sich dieselben beziehen.

Um die ursprüngliche specifische Drehung eines festen Körpers kennen zu lernen, handelt es sich hiernach darum, die verschiedenen Einflüsse, welche dieselbe verändern, zu eliminiren. Vorausgesetzt, daß nur solche Lösungsmittel in Anwendung kommen, die sich gegen die active Substanz chemisch indifferent verhalten, ist es zu diesem Zwecke nöthig, die Wirkungen der Concentration, der Natur der lösenden Flüssigkeit und der Wärme gesondert festzustellen.

Was den Einfluß der Concentration betrifft, so hat BIOT (*Ann. chim. phys.* [3], **10**, 385; **36**, 257; **59**, 206) bereits den Weg angegeben, wie derselbe in Rechnung zu ziehen ist, und zwar zunächst für den Fall, daß als Lösungsmittel ein chemisch reiner, flüssiger Körper angewandt wird, somit nur indifferente Moleküle ein und derselben Art auf diejenigen der activen Substanz einwirken. Ist für eine Anzahl solcher Lösungen von verschiedener Concentration die spec. Drehung bestimmt worden, so läßt sich zunächst die Veränderlichkeit derselben am besten bei graphischer Darstellung übersehen, indem man in ein Coordinatennetz die Procentmengen an inactivem Lösungsmittel (q) als Abscissen, und die entsprechenden Werthe für $[\alpha]$ als Ordinaten einträgt. Die Zu- oder Abnahme der spec. Rotation stellt sich dann in manchen Fällen als eine gerade Linie dar, sie schreitet also proportional der Verdünnung vor und kann

somit durch die Formel: I. $[\alpha] = A + Bq$ ausgedrückt werden, deren Constanten A und B aus den Versuchen zu berechnen sind. In andern Fällen erhält man dagegen eine Curve, welche gewöhnlich ein Stück einer Parabel oder Hyperbel bildet, und dann läßt sich die Abhängigkeit der spec. Drehung von q durch einen Ausdruck von der Form: II. $[\alpha] = A + Bq + Cq^2 + \ldots$ oder durch eine andere Gleichung mit mehreren Constanten darstellen.

Bei flüssigen, activen Körpern kann man die Veränderungen der spec. Rotation durch den Einfluß des Lösungsmittels von der reinen Substanz an bis zu den verdünntesten Mischungen durch Versuche bestimmen, und also die vollständige Curve von $q = 0$ bis nahezu $q = 100$ construiren. In diesem Falle ist in den obigen Formeln als die Constante A die spec. Drehung der reinen Substanz zu setzen, und die durch Rechnung gefundenen Werthe für B oder B und C drücken dann die Zu- oder Abnahme aus, welche A durch die Einwirkung von 1 Proc. inactiven Lösungsmittels erleidet. Setzt man in den Formeln I. und II. $q = 0$, so wird $[\alpha] = A$, es resultirt also die Drehung des reinen, activen Körpers; nimmt man dagegen $q = 100$, so ergibt sich eine Zahl, welche die spec. Rotation der Substanz bei unendlich großer Verdünnung, resp. das Maximum der Veränderlichkeit von $[\alpha]$ darstellt.

Wenn dagegen der active Körper fest ist, so läßt sich A nicht direct ermitteln, und man kann dann je nach den Löslichkeitsverhältnissen der Substanz nur ein mehr oder weniger großes Stück der Curve feststellen, welches erst in gewisser Entfernung vom Nullpunkt des Coordinatensystems beginnt. Berechnet man nun aus den vorhandenen Beobachtungen die Constanten der Formeln I. oder II., so werden die erhaltenen Werthe nur streng dienen können zur Interpolation innerhalb der Verdünnungsgrenzen, welche die zu den Versuchen benutzten Lösungen besessen hatten.

Es frägt sich nun, wie weit man in diesem Falle berechtigt ist, den für die Constante A erhaltenen Werth als die spec. Drehung der reinen Substanz anzusehen. Die Extrapolation, welche man hierbei begeht, wird zulässig sein, wenn die Aenderung der spec. Rotation sich durch eine gerade Linie, also durch die Formel $[\alpha] = A + Bq$ darstellt. Bildet sie dagegen eine Curve, so wird das berechnete A der Formel $[\alpha] = A + Bq + Cq^2$ (oder einer andern) um so unsicherer die wirkliche spec. Drehung der reinen Substanz darstellen, je kleiner das Stück der Curve ist, welches man ermitteln konnte. Es hängt also von der größeren oder geringeren Löslichkeit des activen Körpers ab, wie weit dieses Ziel erreichbar ist. Lassen sich von demselben nur verdünnte Lösungen herstellen, und zeigt sich zugleich, daß die Zu- oder Abnahmen in den Werthen für $[\alpha]$ nicht proportinal mit q fortschreiten, so wird in diesem Falle gar keine Hoffnung vorhanden sein, zur Kenntniß der spec. Drehung der reinen Substanz zu gelangen.

Wirken auf einen activen Körper zwei verschiedene Arten inactiver Moleküle, setzt man also zu demselben außer dem Lösungsmittel noch eine andere Substanz, oder löst ihn in einem Gemenge von zwei Flüssigkeiten, so complicirt sich der Vorgang ungemein. Es erleidet dann die ursprüngliche spec. Drehung des Körpers durch jeden der beiden inactiven Stoffe eine Veränderung, welche zugleich für jedes

Mischungsverhältniß der drei Bestandtheile eine andere ist. Man muß in diesem Falle mehrere Serien von Lösungen darstellen, derart, daß jede derselben den activen Körper nebst einem der beiden inactiven in einem constanten Gewichtsverhältniß enthält, während die Menge des zweiten inactiven Stoffes variirt. Biot (*Ann. chim. phys.* [3] 11, 82; 28, 368; 29, 430; 59, 229) hat in dieser Weise die gleichzeitige Einwirkung von Wasser und Borsäure auf die rechtsdrehende Weinsäure untersucht, und seine darauf bezüglichen Abhandlungen zeigen, welch große Zahl von Versuchen unter diesen Umständen erforderlich ist, um die Veränderungen der spec. Drehung der activen Substanz klar festzustellen. Es ist daher durchaus nöthig, als Lösungsmittel nur ganz reine, d. h. chemisch homogene Flüssigkeiten anzuwenden.

Versuche, die ursprüngliche spec. Rotation eines Körpers aus dem Drehungsvermögen seiner Lösungen zu berechnen und sodann mit dem direct beobachteten zu vergleichen, sind von Biot (*Ann. chim. phys.* [3] 28, 354) und zwar in Bezug auf Weinsäure angestellt worden. Derselbe hatte gefunden, daß diese Substanz im Zustande fester, gegossener Platten in der That die spec. Drehung zeigt, welche sich aus ihren Lösungen mit Hülfe der Formel $[\alpha] = A + Bq$ ableitet. Ein gleiches Resultat wurde auch für Rohrzucker nachgewiesen.

Es war daher von Wichtigkeit, noch andere Körper in dieser Beziehung zu untersuchen und die Veränderungen zu verfolgen, welche ihre ursprüngliche spec. Rotation durch steigenden Zusatz verschiedener indifferenter Lösungsmittel erleidet.

Dieß schien auch behufs Erledigung der Frage nöthig, ob nicht das Drehungsvermögen des Körpers schon durch Einfluß kleiner Mengen inactiver Substanz sofort eine erhebliche Aenderung erfährt, welche dann bei weiterer Vermehrung des Verdünnungsmittels in anderer Weise fortschreitet. Diese Art der Einwirkung, die indessen nur zu erwarten ist, wenn eine wirkliche chemische Reaction zwischen beiden Stoffen stattfindet, würde die Berechnung der spec. Rotation der reinen Substanz unmöglich machen. — Zu den Versuchen wurden 1) zwei Sorten Terpentinöl, 2) Nicotin, 3) weinsaures Aethyl angewandt, bei welchen die ursprüngliche spec. Drehung sich leicht bestimmen ließ, und als inactive Mittel dienten außer Wasser noch Alkohol, Holzgeist, Essigsäure und Benzol in möglichst reinem Zustande. Zur Bestimmung der Drehungen dienten zwei Wild'sche Polaristrobometer von Hermann und Pfister in Bern, und ein einfacher Polarisationsapparat mit 2 Nicol'schen Prismen, welcher Röhren bis zu 1 m Länge anzuwenden erlaubte. Um die Beobachtungen stets bei der nämlichen Temperatur ausführen zu können, wurden bei dem Wild'schen Instrument Flüssigkeitsröhren angewandt, welche bis nahe an ihre Enden von einem cylindrischen Mantel in der Art umgeben waren, daß es möglich wurde, durch den Zwischenraum fortwährend Wasser von bestimmter Temperatur nämlich von 20° fließen zu lassen. Bei dem einfachen Polarimeter gingen die Röhren durch einen viereckigen Blechkasten, welcher Wasser von 20° enthielt. Die spec. Gewichte wurden mit Hülfe eines Piknometers bei der Temperatur 20° bestimmt und beziehen sich auf Wasser von 4° als Einheit. — Durch Anwendung vieler Vorsichtsmaaßregeln gelang es, die Werthe für $[\alpha]$ durchschnittlich innerhalb 0·05 Proc. schwankend zu erhalten, so daß dieselben gewöhnlich nur um wenige Einheiten in der zweiten Decimale von einander abwichen und meistens auch noch die dritte Stelle nicht ohne Bedeutung war. Nur in wenigen Fällen, bei welchen jedoch wahrscheinlich bereits Veränderungen der Flüssigkeit ins Spiel kamen, wurden größere Differenzen beobachtet.

I. *Linksdrehendes Terpentinöl.* Zu den Versuchen diente ein französisches Terpentinöl vom Siedepunkt 160 bis 162° und dem spec. Gewicht 0·86290 bei 20°. Zwei mit dem Wild'schen Apparat unter Anwendung verschieden langer Röhren ausgeführte Bestimmungen ergaben bei 20° $[\alpha] = 37°{\cdot}004$ und $37°{\cdot}016$; im Mittel: $[\alpha] = 37°{\cdot}010$. Als Lösungsmittel wurden angewandt: 1) Alkohol vom spec. Gew. 0·7957.

2) Krystallisirbares Benzol. Spec. Gew. 0·88029. 3) Essigsäure von 99·9 Proc. Spec. Gew. 1·0502.

Nach den Einzelbeobachtungen verschieden concentrirter Lösungen erleidet die spec. Rot. des Terpentinöls durch die Verdünnungsmittel schwache Zunahmen, und zwar wirkt am geringsten Alkohol, etwas stärker Benzol und am stärksten Essigsäure vermehrend ein. Diese Vergrößerungen drücken sich durch Curven aus, welche zwar nur schwach gekrümmt sind, aber doch zu erheblich von der geraden Linie abweichen, als daß die Formel $[\alpha] = A + Bq$ Anwendung finden könnte. Dagegen schließt sich $[\alpha] = A + Bq + Cq^2$ den Beobachtungen vollständig an, und man erhält aus den Mischungen von nahe 90.50 und 10 Proc. Terpentinöl mit:

1) Alkohol: $[\alpha]_D = 36·974 + 0·0048164\, q + 0·00013310\, q^2$.
2) Benzol: $[\alpha]_D = 36·970 + 0·021531\, q + 0·000066727\, q^2$.
3) Essigsäure: $[\alpha]_D = 36·894 + 0·024553\, q + 0·00013689\, q^2$.

In diesen Formeln, welche die ganzen ermittelten Curvenstücke von $q = 10$ bis 90 ausdrücken, stimmen die Constanten A sehr nahe mit der direct gefundenen spec. Drehung des Terpentinöls = 37·01 überein. Wendet man bloß die verdünnteren Lösungen zur Berechnung an, so resultiren für das A der Formel $[\alpha] = A + Bq + Cq^2$ Abweichungen vom richtigen Werth, welche sich bis auf ganze Grade erstrecken, sowie in diesen Mischungen mehr als etwa 50 Proc. Lösungsmittel enthalten ist.

II. *Rechtsdrehendes Terpentinöl.* Das angewandte amerikanische Oel besaß das spec. Gew. 0·91083. Für $[\alpha]$ ergab sich mit dem Wild'schen Instrument 14·156, mit dem einfachen Polarisations-Apparat 14·137; im Mittel: $[\alpha]_D = 14·147^0$. Es wurden drei Mischungen mit Alkohol untersucht. Auch hier trat bei steigender Verdünnung eine schwache Zunahme der spec. Drehung ein, und zwar zeigt die graphische Darstellung, daß die drei Punkte fast genau in einer geraden Linie liegen. Die Formel $[\alpha] = A + Bq$ ergibt im Mittel: $[\alpha]_D = 14·173 + 0·011782q$.

III. *Nicotin* (linksdrehend). Das aus käuflichem Nicotin durch Destillation im Wasserstoffstrom dargestellte farblose Präparat zeigte den constanten Siedepunkt 246·6° bis 246·8°. Spec. Gew. 1·01101. Die sehr starke spec. Drehung nimmt mit steigender Temperatur zu. Bei 20° ergab sich: $[\alpha]_D = 161·55^0$.

Die spec. Rot. des Nicotins nimmt somit bei steigendem Alkoholzusatz erheblich ab. Die graphische Darstellung führt auf eine gerade Linie mit kleinen Abweichungen nach beiden Seiten derselben, und entsprechend erhält man für die Constanten der Formel $[\alpha] = A + Bq$ nahezu die nämlichen Werthe, gleichgültig, welche Lösungen zu Grunde gelegt werden, nämlich im Mittel: $[\alpha]_D = 160·83 - 0·22236\, q$. Es ergeben sich in diesem Falle auch aus den verdünnten Lösungen noch Werthe, welche ziemlich nahe mit der wirklichen spec. Drehung des Nicotins übereinstimmen.

Die spec. Rot. des Nicotins erleidet bei zunehmender Wassermenge zuerst eine sehr bedeutende, nach und nach aber schwächer werdende Verminderung. Die stark gekrümmte Curve bildet einen Hyperbel-Ast, und es ist nicht möglich, mit Hülfe der Formel $[\alpha] = A + Bq + Cq^2$ auch bei Zufügung eines 4. u. 5. Gliedes eine genügende Uebereinstimmung mit sämmtlichen Beobachtungen zu erzielen. Der Werth für reines Nicotin wird nur dann annähernd erhalten, wenn man die für die concentrirtesten Lösungen von 90 bis 66 Proc. Nicotin gefundenen Zahlen zur Rechnung verwendet. Will man die ganze Curve ausdrücken, so muß eine Gleichung anderer Form gewählt werden; als solche berechnete Hr. Vogler in Aachen die Formel:

$$[\alpha]_D = 115·019 - 1·70607\, q + \sqrt{2140·8 - 108·867q + 2·5572\, q^2}$$

welche sich den Beobachtungen sehr nahe anschließt. Für reines Nicotin ($q = 0$) gibt diese Formel [ ] = 161·29, statt des gefundenen Werthes 161·55. Für $q = 100$ wird $[\alpha] = 74·13$, das Nicotin erfährt also durch große Verdünnung mit Wasser eine Verminderung der spec. Rotation um mehr als die Hälfte des ursprünglichen Betrages.

IV. *Weinsaures Aethyl* (rechtsdrehend). Das Präparat, dessen Reinheit durch Titrirung festgestellt worden war, bildete eine schwach gelblich gefärbte, syrupdicke Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1·1989. Zwei Bestimmungen der spec. Drehung mit Röhren von verschiedener Länge gaben die Zahlen 8·328° und 8·284; im Mittel $[\alpha]_D = 8·306°$. Zu den Mischungen dienten: 1) Alkohol vom spec. Gewicht 0·7962. 2) Holzgeist, spec. Gewicht 0·80915. 3) Wasser. Die spec. Drehung des weinsauren Aethyls erleidet durch alle drei Verdünnungsmittel eine Vermehrung.

Bei Alkohol stellt sich die Veränderung als eine sehr schwach gekrümmte Curve dar, welche fast mit der geraden Linie übereinstimmt. Die Rechnung gibt die Formeln: $[\alpha]_D = 8·271 + 0·024216\, q - 0·000050648\, q^2$ oder $[\alpha]_D = 8·409 + 0·018667\, q$.

Bei Holzgeist ist die Krümmung der Curve eine erhebliche, so daß die Formel $[\alpha] = A + Bq$ nicht mehr angewandt werden kann. Dagegen schließt sich die Gleichung: $[\alpha]_D = 8·418 + 0·062466\, q - 0·00034786\, q^2$ den Beobachtungen genügend an. Benutzt man zur Berechnung bloß die verdünnteren Mischungen bis herab zu 15 Proc. weins. Aethyl, so wird $A = 10·247°$, also bereits stark abweichend von dem richtigen Werth 8·306°.

Bei Wasser liegen die drei ermittelten Punkte ziemlich in einer geraden Linie. Es ergibt sich im Mittel: $[\alpha]_D = 8.090° + 0·20032\, q$. Uebrigens wird bei den wässerigen Lösungen des weinsauren Aethyls die Genauigkeit der Versuche durch den Umstand benachtheiligt, daß eine allmähliche Zersetzung des Aethers stattfindet, in Folge deren die Drehung nach und nach abnimmt.

Aus den von LANDOLT ausgeführten Versuchen ergeben sich folgende Resultate:

Die spec. Drehung der activen Körper erleidet bei steigender Verdünnung mit einer indifferenten Flüssigkeit keine plötzlichen, sondern nur stetig fortschreitende Veränderungen. Ob dieselben in einer Vermehrung oder Verminderung bestehen, hängt von der Natur der activen Substanz ab; so zeigen Terpentinöl und weinsaures Aethyl bei der Vermischung mit verschiedenen Lösungsmitteln immer eine Zunahme, Nicotin und Campher (für welchen die Versuche folgen) stets eine Abnahme der specifischen Rotation. Auf ein und denselben activen Körper wirken aber wachsende Mengen der verschiedenen Verdünnungsmittel in ganz ungleichem Grade verändernd ein; stellt man daher die Verhältnisse graphisch dar, so resultiren Curven, welche von dem Anfangspunkt, der die Drehung der reinen Substanz bezeichnet, strahlenförmig auseinander gehen.

Aus dem Drehungsvermögen der Lösungen läßt sich dasjenige des reinen activen Körpers berechnen. Der Grad der Sicherheit, womit dieß geschehen kann, ist bei jeder Substanz ein anderer und hängt von folgenden Umständen ab: a) Von der Größe der Veränderungen überhaupt, welche die Drehung der Substanz durch die inactive Flüssigkeit erleidet. b) Von der Art, wie die Veränderungen bei wachsender Procentmenge an Lösungsmittel fortschreiten, d. h. ob sich dieselben durch eine grade Linie oder durch eine mehr oder minder stark gekrümmte Curve ausdrücken. c) Von der Concentration der angewandten Lösungen. Die

Versuche zeigen, daß in den Fällen, wo die Formel $[\alpha] = A + Bq$ anwendbar ist, die Constante A noch genau (d. h. bis auf wenige zehntel Grade) mit der wirklichen spec. Drehung der reinen Substanz übereinstimmt, wenn die Lösungen mit ungefähr dem Verdünnungsgrade $q = 50$ beginnen. Ist dagegen die Benutzung der Formel $[\alpha] = A + Bq + Cq^2$ nöthig, so treten sofort Abweichungen von mehr als 1 Grad ein, sowie man Lösungen zu Grunde legt, welche weniger als etwa 80 Proc. an activer Substanz enthalten.

Hat ein activer Körper die Herstellung genügend concentrirter Lösungen gestattet, so erhält man für die Constante A immer den nämlichen Werth, gleichgültig, welche indifferente Flüssigkeit als Lösungsmittel gedient hatte. Berechnet man nun aus den Formeln die spec. Rotation in Bezug auf steigende Mengen inactiven Stoffes, so werden die Zahlen immer weiter auseinandergehen, und ihr Maximum erreichen, wenn $q = 100$ gesetzt wird, also unendlich große Verdünnung eingetreten ist. Die Größe der ganzen Veränderungen, welche die spec. Drehung der angewandten Körper durch den Einfluß der Lösungsmittel erleiden kann, ist aus folgender Tabelle ersichtlich. Dieselbe enthält die Grenzwerthe für $q = 0$ und $q = 100$, sowie zugleich die Zusammenstellung der ersteren Zahlen und dem für die reine Substanz beobachteten spec. Rotationsvermögen.

	$[\alpha]_D$ der reinen Substanz $q = 0$	$[\alpha]_D$ beim Maxim. der Verdünnung $q = 100$	Differenz.
I. *Linksdrehendes Terpentinöl.*			
Direct beobachtet	37·01°	—	—
Berechnet a. d. Mischung. m. Alkohol .	36·97°	38·79°	1·82°
„ „ „ „ „ Benzol .	36·97°	39·79°	2·82°
„ „ „ „ „ Essigsäure	36·89°	40·72°	3·83°
II. *Rechtsdrehendes Terpentinöl.*			
Direct beobachtet	14·15°	—	—
Berechnet aus d. Mischungen mit Alkohol	14·17°	15·35°	1·18°
III. *Nicotin* (linksdrehend).			
Direct beobachtet	161·55°	—	—
Berechnet a. d. Mischungen mit Alkohol	160·83°	138·59°	22·24°
„ „ „ „ „ Wasser	161·29°	74·13°	87·16°
IV. *Weinsaures Aethyl* (rechtsdrehend).			
Direct beobachtet	8·31°	—	—
Berechnet a. d. Mischungen mit Alkohol	8·27°	10·19°	1·92°
„ „ „ „ „ Holzgeist	8·42°	11·19°	2·77°
„ „ „ „ „ Wasser	8·09°	28·12°	20·03°

Hieraus geht hervor, daß wenn man die spec. Rotationen verschiedener activer Körper unter einander vergleichen will, dieß streng genommen nur mit den Werthen geschehen kann, welche den reinen Substanzen zukommen, und daß die Vergleichungen um so unzuverlässiger werden, je verdünnter die Lösungen sind, auf welche sich die spec. Drehungen beziehen. Am ungeeignetsten hierzu sind die Werthe für $q = 100$. In Folge der Löslichkeitsverhältnisse ist nun aber bei vielen activen Körpern die Berechnung ihrer ursprünglichen spec. Rotation sehr erschwert. Da die Natur der indifferenten Flüssigkeiten gleichgiltig ist, so wird man diejenigen zu wählen haben, welche die concentrirtesten Lösungen herzustellen gestatten, und mit Hilfe deren sich also eine möglichst ausgedehnte Drehungscurve bestimmen läßt. Beobachtungen mit Lösungen, welche nur wenige Procente an activem Stoff enthalten (wie sie vielfach ausgeführt worden sind), geben nur einige Punkte am äußersten Ende der Curven an, und gestatten gar keinen Schluß auf das wirkliche Drehungsvermögen der Substanz.

Auf die Verkennung des *Unterschieds der Drehungsvermögen* für die *Natriumlinie* D, wie es mit den neueren Apparaten von WILD, CORNU (*Bull. soc. chim.* [2] **14**, 140; *J. B.* 1870, 185), JELLETT (*J. B.* 1873, 176), LAURENT bestimmt wird, und für die *sensibele Farbe* des früher fast ausschließlich angewandten SOLEIL'schen Instruments führt J. DE MONTGOLFIER (*Bull. soc. chim.* [2] **22**, 487; *J. B.* 1874, 165) die manchmal sehr abweichenden Angaben mancher Forscher zurück. Das Verhältniß der Ablenkungen für die sensibele Farbe und die D-Linie, das bei *Quarz* = 1·1048 ist, wächst bei *Zucker*lösungen mit abnehmender Concentration von 1·12 bis 1·15 und bei *Campher* in Alkohol mit zunehmender Concentration von 1·18 auf 1·23; bei *Terpentinöl* ist es = 1·2434. Der Vergleich zwischen PASTEUR's (*J. B.* 1853, 472) und HESSE's (siehe S. 780) Werthen gibt dieß Verhältniß für *Chinidin* = 1·2548, für *Cinchonidin* = 1·2586.

Die *Beziehungen der Drehungsfähigkeiten zur chemischen Zusammensetzung* sind untersucht worden von F. W. KRECKE (Arch. néerland. **6**, 354; ausführl. Ausz. *J. pr. Chem.* [2] **5**, 6; *J. B.* 1872, 153) bei solchen organischen Körpern, deren Drehungsvermögen von der Einwirkung der einzelnen Moleküle auf das Licht abhängt, die also das Drehungsvermögen im festen, geschmolzenen und gelösten Zustand besitzen. Diese Klasse von Körpern umfaßt ausschließlich Kohlenwasserstoffverbindungen, aber solche von sehr verschiedener Structur. Die Untersuchung erstreckt sich über folgende Gruppen: a) Kohlehydrate (Glukose, Rohrzucker, Dextrin u. s. w.), b) Glukoside (Salicin, Populin, Amygdalin u. s. w.), c) Kohlenwasserstoffe und ähnliche Körper (Terpentinöl, Citronenöl, Campher u. s. w.), d) Säuren (Weinsäure, Aepfelsäure u. s. w.), e) Amylalkohol, f) Alkaloïde (Chinin, Cinchonin, Strychnin u. s. w.), g) Gallenbestandtheile (Cholesterin, Cholalsäure u. s. w.), h) eiweißähnliche Körper von meist unbekannter chemischer Constitution, alle links drehend. Das *specifische Drehungsvermögen* eines Körpers wird, abweichend von der inconsequenten BIOT'schen Definition, bestimmt durch die Gleichung: $\mu = \frac{\rho m}{\delta c l}$, worin ρ der beobachtete Drehungswinkel der Polarisationsebene eines Lichtstrahls ist, der eine Lösung des drehenden Körpers von der Concentration c und der Dichte δ auf eine Länge von l mm durchläuft; m ist das Molekulargewicht des circularpolarisirenden Körpers. Für diese Größe μ ergaben sich nun zwei höchst interessante, durch zahlreiche Versuche meist mit großer Annäherung bewährt gefundene *Gesetze:* 1) Wenn ein optisch activer Körper mit einem inactiven eine Verbindung eingeht, oder wenn er durch chemische Agentien modificirt

wird, so bleibt das molekulare Drehungsvermögen entweder ungeändert oder es wird zu einem einfachen Multiplum von dem der Muttersubstanz. 2) Isomere Körper besitzen molekulare Drehungsvermögen, welche Multipla einer und derselben Zahl sind. — Man kann sich dieses Gesetz erklären, wenn man aus jeder Körpergruppe den stärkst drehenden Körper auswählt und annimmt, daß alle übrigen der Gruppe aus ihm und einem zweiten bekannten oder supponirten, eben so stark nach der entgegengesetzten Seite drehenden in verschiedenen einfachen Proportionen zusammengesetzt seien.

Das *Drehungsvermögen von chemischen Verbindungen* hängt nach E. Mulder (*Zeitschr. Chem.* 1868, 58; *J. B.* 1867, 101; *Deutsche Ges. Ber.* 1874, 1329; *J. B.* 1874, 165) von der Anwesenheit eines oder mehrerer optisch wirksamer Radikale ab, welche unter Umständen isomerisch oder ganz zersetzt werden in unwirksame oder in andere wirksame Radicale, deren Drehungsvermögen ein gerades *Vielfaches* von dem der ursprünglichen Radicale ist. (Vergl. die Discussion zwischen Landolt und Oudemans auf S. 774).

Hinsichtlich der *Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der chemischen Constitution* hat J. A. Le Bel (*Bull. soc. chim.* [2] 22, 337; *J. B.* 1874, 164) das Eintreffen folgender zwei Hauptsätze an zahlreichen Körpern dargethan: 1) Ist MA^4 eine Verbindung eines einfachen oder zusammengesetzten Radicals M mit 4 einatomigen Atomen A. Werden 3 von diesen durch einfache oder zusammengesetzte einatomige Radicale ersetzt, die von einander und von M verschieden sind, so wird das Molekül des gebildeten Körpers von unsymmetrischer Anordnung und besitzt Drehungsvermögen. Hiervon gibt es zwei Ausnahmen: a) wenn das Grundmolekül eine Symmetrieebene besitzt, welcher die 4 Atome a selbst angehören, weil dann durch deren Substitution die Symmetrie nicht gestört wird; b) wenn das für das dritte Atom A eintretende Radical dieselben Atome enthält, wie der übrige Complex, weil dann die beiden Gruppen gleiche Einwirkung auf das Licht haben und sich in ihrer Wirkung entweder compensiren oder verstärken können. 2) Werden nur für 2 Atome andere substituirt, so kann je nach der Constitution des Typus MA^4 Symmetrie oder Asymmetrie stattfinden. Hatte dieser ursprünglich eine Symmetrieebene, die durch die beiden substituirten Atome ging, so bleibt dieselbe erhalten und der neue Körper ist nicht activ. War eine Symmetrieebene ursprünglich nicht vorhanden, so wird der neue Körper activ. Zum Schluß zeigt Le Bel, daß bei den zusammengesetzteren Molekülen der aromatischen Reihe durch Substitution von 2 oder 3 Atomen jedenfalls Asymmetrie entsteht, daß aber im Allgemeinen gleichviel Moleküle des rechtsdrehenden und des linksdrehenden Derivats entstehen, weil meist für die Bildung beider gleiche Wahrscheinlichkeit vorhanden ist. In der Wirkung auf das Licht müssen sich dann die Drehungen aufheben. Die Trennung solcher scheinbar inactiver Producte in die beiden isomeren rechts- und linksdrehenden Bestandtheile ist eine wichtige Aufgabe für die Chemie.

Die Drehung der Polarisationsebene durch eine *Quarz*platte ist durch zahlzeiche umfassende Versuche für die verschiedenen Lichtstrahlen bestimmt worden von J. L. Soret und Ed. Sarasin (*Compt. rend.* 1876, 83, 318 und theilweise früher *Compt. rend.* 1875, 81, 610). Die nachstehende Tabelle enthält die Ergebnisse. Die für die Wellenlängen λ angenommenen Werthe sind diejenigen von Angström von A bis h, von Cornu von H^1 bis O, von Mascart von P bis R. Die *berechneten* Drehungswinkel entsprechen der Formel von L. Boltzmann (*Pogg.* 1874, *Jubelbd.* 128; *J. B.* 1874, 163) $[\alpha] = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4}$, welche die Abhängigkeit der Drehung der Polarisationsebene von der Wellenlänge darstellt und sind berechnet nach dem Ausdruck $\varphi = \frac{B}{10^6\lambda^2} + \frac{C}{10^{12}\lambda^4}$, worin die Werthe der Constanten B = 7·111540 und C = 0·148061 abgeleitet sind aus den Beobachtungswerthen für die Strahlen D^1 und Q. Die beobachteten Rotationswinkel sind die Mittelwerthe aus zahlreichen Einzelbeobachtungen. Die absoluten Werthe

sind etwas weniger größer als die früher von STEFAN (*Wien. Akad. Ber.*, 2. Abth., **50**, 88) gefundenen und stimmen gut mit denen von CROULLEBOIS (*Compt. rend.* **81**, 666).

Spectralstrahl.	Wellenlänge λ.	Rotationswinkel beobachtet.	Rotationswinkel berechnet.	Unterschied.
A	760·40	12·668°	12·742°	+ 0·074
a	718·36	14·304	14·337	+ 0·033
B	686·71	15·746	15·746	0·000
C	656·21	17·318	17·314	— 0·004
D^2	589·51	21·684	21·689	+ 0·005
D^1	588·91	21·736	angenommen	—
E	526·96	27·543	27·530	— 0·013
F	486·08	32·774	32·752	— 0·022
G	430·72	42·604	42·634	+ 0·030
h	410·12	47·499	47·514	+ 0·015
H^1	396·76	51·193	51·151	— 0·042
H^2	393·29	52·155	52·165	+ 0·010
L	381·96	55·625	55·701	+ 0·076
M	372·68	58·881	58·878	— 0·003
N	358·05	64·459	64·481	+ 0·021
O	343·97	70·585	70·684	+ 0·099
P	336·02	74·574	74·598	+ 0·024
Q	328·56	78.582	angenommen	—
R	317·75	81·972	84·960	— 0·012.

Für die *Abhängigkeit des Drehungswinkels des Quarzes von der Temperatur* findet V. v. LANG (*Wien. Akad. Ber.*, 2. Abth., 71, 707; *Pogg.* 156, 422; *J. B.* 1875, 130) die Formel $\delta = \delta^0\ (1 + 0{\cdot}000149\,t)$.

Die *Circularpolarisation unterschwefelsaurer Salze* ist bestimmt worden von C. PAPE (*Pogg.* 139, 224; *J. B.* 1870, 187) und von E. BICHAT (*Bull. soc. chim.* [2] 20, 436; *J. B.* 1873, 171). Nach PAPE war für die optisch positiven Krystalle von unterschwefels. Bleioxyd mit 4 Mol. Wasser und wasserfreiem unterschwefels. Kali

beim	die Größe der Drehung für die Linie C	D	E	F
unterschwefels. Bleioxyd	4·093°	5·531	7·252	8·881
unterschwefels. Kali	6·182°	8·385	10·51	12·33.

Schwieriger waren die Beobachtungen an den optisch-negativen unterschwefels. Salzen des Kalks und Strontians. Der unterschwefels. Kalk mit 4 Aeq. Wasser ergab eine mittlere Drehung von 2·091, der unterschwefels. Strontian mit 4 Aeq. Wasser 1·642. In Uebereinstimmung hiermit fand BICHAT, wenn das Drehungsvermögen des Quarzes = 100 gesetzt wird, für die unterschwefels. Salze von Kali = 40, von Blei = 24, von Strontian = 8. Auch BICHAT fand das unterschwefels. Kali sechsgliedrig und konnte überdieß die hemiëdrischen Flächen an den natürlichen Krystallen dieses Salzes sowie sehr selten am Bleisalz auffinden.

Die specifische *Drehung der Glycose*, des Traubenzuckers, ist bestimmt worden von B. TOLLENS (*Deutsche Ges. Ber.* 1876, 487, 615, 1531). Bei Lösungen von dem Gehalt von ungefähr 3 g bis 10 g auf 100 cbcm zeigte der Zucker für die Natriumlinie D eine Drehung von 48·47° für das Hydrat $C^6H^{12}O^6 + H^2O$ und 53·10° für das Anhydrid. Bei concentrirteren Lösungen zeigte sich im Einklang mit den Versuchsergebnissen von LANDOLT (siehe S. 767), daß die specifische Drehung der Glycose bei steigender Concentration der Lösung bis 53·36° für das Hydrat und 58·70° für das Anhydrid zunimmt, für das Glycosehydrat entsprechend der Formel $[\alpha]_D = 47{\cdot}92541 + 0{\cdot}015534\ P + 0{\cdot}0003883\ P^2$, worin P Gewichtsprocente bezeichnet. Für P = 100, oder das *reine trockene Glycosehydrat* ergibt

sich die Zahl 53·36° und für das Anhydrid 58·70°. Rechnet man die vorstehende Formel auf Gewichtsprocente q des Lösungsmittels um, wie solche in den LANDOLT'schen Formeln (siehe S. 762 ff.) aufgeführt sind, so erhält man, da q = 100 —P:

$$[\alpha]_D = 53{\cdot}36181 - 0{\cdot}093194\, q + 0{\cdot}0003883\, q^2.$$

Die üblichen Methoden der analytischen Ermittelung von Rohrzucker wie auch von Traubenzucker, welche sich auf die Polarisation von Lösungen gründen, nehmen für beide Substanzen bestimmte unvariable Größen des Drehungsvermögens an, die Lösung mag concentrirt oder verdünnt sein. Dieß muß für den *Traubenzucker* als ungenau bezeichnet werden. Bezüglich des *Rohrzuckers* siehe S. 776.

Der *Einfluß optisch unwirksamer Substanzen auf das Drehungsvermögen der Zuckerarten* ist untersucht worden von F. V. JODIN (*Bull. soc. chim.* [2] 1, 432; *J. B.* 1864, 573). Die Gegenwart von Alkohol vermindert erheblich das Drehungsvermögen des durch Säuren oder Fermente umgewandelten Rohrzuckers. Der Einfluß der Wärme auf das Drehungsvermögen des umgewandelten Zuckers ist bei alkoholischen Lösungen noch bedeutender als bei wässrigen, sofern eine in der Kälte linksdrehende alkoholische Lösung bei höherer, den Siedepunkt jedoch nicht erreichender, Temperatur rechtsdrehend werden kann. Auf das Drehungsvermögen des unveränderten Rohrzuckers oder des rechtsdrehenden Traubenzuckers, der Glucose, hat der Alkohol dagegen keine merkliche Einwirkung. Daher zeigt nur der linksdrehende Bestandtheil des umgewandelten Zuckers, die Levulose, die Veränderlichkeit im Drehungsvermögen.

Das *Drehungsvermögen des Mannits und Nitromannits* ist untersucht worden von F. W. KRECKE (*Arch. néerland.* 7, 202; *J. B.* 1872, 155). Ergebnisse: 1) Der optisch inactive Mannit verwandelt sich unter dem Einfluß einer Mischung von Schwefel- und Salpetersäure in activen Nitromannit. 2) Der optisch active Nitromannit geht unter der Einwirkung von Schwefelammonium in inactiven Mannit über. 3) Der active Traubenzucker wird durch Natriumamalgam oder durch platinisirtes Magnesium in inactiven Mannit übergeführt. 4) Der so erhaltene Mannit wird durch dieselbe Behandlung, wie der aus der Manna gewonnene in activen Nitromannit verwandelt. Das spec. Rotationsvermögen dieses Körpers ist einmal = 68·023°, das anderemal = 68·69 gefunden. Aus ersterer Zahl folgt das molekulare Drehungsvermögen 307·46°.

Das Rotationsvermögen einer reinen *Mannit*lösung ist jedenfalls nicht = 0, sondern nur sehr klein und positiv. L. VIGNON (*Compt. rend.* 78, 148; *J. B.* 1874, 166).

Das *Drehungsvermögen des Mannits* ist direct in einer 3 m dicken Schicht der in 10 cbcm 1·5 g Mannit enthaltenden Lösung bestimmt worden von G. BOUCHARDAT (*Compt. rend.* 80, 120; *J. B.* 1875, 145), mittelst des Halbschattenapparates nach JELLET (siehe S. 769) und CORNU (siehe S. 769). Die Ablenkung war = — 1°8′, wonach das Drehungsvermögen $[\alpha]_j$ = — 0°15′. Die von L. VIGNON (siehe oben) angewandte Bestimmungsmethode mittels Lösung von Mannit mit Borax, die rechtsdreht, hält BOUCHARDAT für trügerisch, weil sich in dieser Lösung chemische Verbindungen bildeten. Fügt man sauren bors. Kalk zu einer Mannitlösung, so wird von diesem im Wasser unlöslichen Körper 1 Aeq. auf 1 Aeq. Mannit gelöst und das Drehungsvermögen der sehr stabilen Verbindung ist = + 28·6°. Aetznatron macht die Mannitlösung linksdrehend mit dem Drehungsvermögen = — 5·17.

Das *Drehungsvermögen des Asparagins* ist in wässriger Lösung — 6°14′ für die gelbe Natriumlinie; in ammoniakalischer Lösung mit 10 Vol.-Proc. Ammoniak — 10°41′, welche Zahl mit dem Ammoniakgehalt zunimmt; endlich schlägt bei Gegenwart von Mineralsäuren die Drehung nach rechts um, so beträgt das Rotationsvermögen in salzs. Lösung mit 10 Vol.-Proc. Chlorwasserstoff + 37°27′. P. CHAMPION und H. PELLET (*Compt. rend.* 1876, 82, 819).

Der *Einfluß der Temperatur auf das Drehungsvermögen der Weinsäure und weinsauren Salze* ist zuletzt untersucht worden von F. W. KRECKE (*Arch. néerland.* 7, 97; *J. B.* 1872, 154). Die folgenden Hauptresultate stimmen bei gleichen Versuchsbedingungen mit denen von ARNDTSEN (*Ann.*

chim. phys. (3) 54, 403; *Pogg.* 105, 312; *J. B.* 1858, 48) gut überein. 1) Das specifische Drehungsvermögen, welches unter Beibehaltung der auf S. 769 erläuterten Bezeichnungen, mit der alleinigen Aenderung, daß hier λ die in *Decimetern* ausgedrückte Länge der Flüssigkeitssäule (also $l = 100\ \lambda$) bezeichnet, als $= \frac{\varrho}{\delta \lambda}$ definirt wird, wächst bei der Weinsäure mit der Temperatur für alle Strahlen des Spectrums, aber bei verschieden concentrirten Lösungen in sehr verschiedenem Maaße. Ist der Werth für 0° = 1, so ist er bei 100° für die Strahlen

	C	D	E	b	F
bei 50 Proc. Weinsäure =	2·3	2·5	2·7	3·1	3·4
„ 40 „ „ =	3·2	3·2	3·0	—	3·2.

Im letzten Falle bleibt er also für die verschiedenen Farben fast constant, im ersten wächst er mit der Brechbarkeit. 2) Bei der 50procentigen Lösung liegt der Strahl, dessen Polarisationsebene am meisten gedreht wird, bei 0° zwischen D und E, bei 25° dicht bei E, bei 50° und höheren Temperaturen schon so weit gegen Violett, daß er außerhalb des beobachteten Spectraltheils fiel. Bei der 40procentigen Lösung nimmt die Drehung mit der Brechbarkeit zu. Jene der Weinsäure eigenthümliche Unregelmäßigkeit, die grünen Strahlen stärker zu drehen als die mehr und die weniger brechbaren, verschwindet also mit Erhöhung der Temperatur und mit fortgesetzter Verdünnung. 3) Das Product des spec. Drehungsvermögens in das Quadrat der Wellenlänge, welches nach dem Biot'schen (siehe S. 761) Gesetz constant sein sollte, nimmt vom Roth zum Violett ab. 4) Weinsaures Kali, Natron, Ammoniak, Seignettesalz und Brechweinstein folgen den Biot'schen Gesetzen; ihr Drehungsvermögen vermehrt oder vermindert sich in verschiedenem Grade mit der Temperatur. 5) Das *molekulare* Drehungsvermögen der Salze mit Ausnahme des Brechweinsteins ist annähernd das Dreifache von dem der Weinsäure im verdünnten Zustand. 6) In den untersuchten Salzen hat das Product aus dem spec. Drehungsvermögen in das Quadrat der Wellenlänge ein Maximum für die gelben oder grünen Strahlen.

Das *molekulare Drehungsvermögen von weinsauren Salzen* hat H. Landolt (*Deutsche Ges. Ber.* 1873, 1073; *J. B.* 1873, 172) bestimmt und verglichen mit dem der *Weinsäure*, für welche Er eine neue, die Veränderung des specifischen Drehungsvermögens mit der Concentration darstellende empirische Formel berechnete. Bezeichnet $[\varrho]_D$ das *specifische* Drehungsvermögen für die Natriumlinie D nach der Definition von Krecke (siehe S. 769), so lautet diese Formel: $[\varrho]_D = 15{\cdot}06 - 0{\cdot}131\ C$, worin C die Anzahl von Grammen der Weinsäure in 100 cbcm der Lösung bedeutet. — In folgender Tabelle der Resultate bedeutet $[M]_D$ das molekulare Drehungsvermögen der Salze nach Krecke's Definition (siehe S. 769). Die Lösungen sind alle so hergestellt, daß 1 Molekül der Verbindung auf 100 Mol. Wasser kommt; d. i. bei reiner Weinsäure 7·69 g auf 100 cbcm. Die letzte Columne enthält den Quotienten von $[M]_D$ und dem der genannten Weinsäurelösung zukommenden Drehungsvermögen = 21·08. P ist das Molekulargewicht.

Substanz	P	$[\varrho]_D$	$[M]_D$	Q
$LiHC^4H^4O^6$	156	27·43	42·79	2·03
$NH^4HC^4H^4O^6$	167	25·65	42·84	2·03
$NaHC^4H^4O^6$	172	23·95	41·19	1·95
$KHC^4H^4O^6$	188·1	22·61	42·53	2·02
$Li^2C^4H^4O^6$	162	35·84	58·06	2·76
$(NH^4)^2C^4H^4O^6$	184	34·26	63·04	2·99
$Na^2C^4H^4O^6$	194	30·85	59·85	2·84
$K^2C^4H^4O^6$	226·2	28·48	64·42	3·06
$NH^4NaC^4H^4O^6$	189	32·65	61·71	2·93
$NH^4KC^4H^4O^6$	205·1	31·11	63·81	3·03
$NaKC^4H^4O^6$	210·1	29·67	62·34	2·96
$Mg''C^4H^4O^6$	172	35·86	61·68	2·93
$AsOHC^4H^4O^6$	240	16·91	40·58	1·93
$AsOKC^4H^4O^6$	278·1	21·13	58·76	2·79
$KC^2H^5C^4H^4O^6$	216·1	29·91	64·64	3·07
$Ba^1/_2C^2H^5C^4H^4O^6$	245·5	25·68	63·04	2·99
Aethyltartrat 10·489 g auf 100 cbcm		25·92	53·40	2·53*)
„ 5·2445 g „ „ „		26·86	55·33	2·53*)
„ 2·6223 g „ „ „		27·37	56·38	2·54*)

*) gegen äquivalent concentrirte Weinsäure.

Die Zahlen der letzten Columne zeigen eine Annäherung an einfache Multipla, wie sie das *Mulder-Krecke*'sche Gesetz (s. S. 769 u. 770) verlangen würde. Wie indessen A. C. Oudemans jun. (*Deutsche Ges. Ber.* 1873, 1166, 1447; *J. B.* 1873, 173) hervorhebt, sind sie bei der Genauigkeit der Beobachtungen ein Beweis gegen die Richtigkeit des Gesetzes. Selbst wenn man sie mit Weinsäure bei unendlicher Verdünnung vergleicht und zugibt, was Landolt (*Deutsche Ges. Ber.* 1873, 1282; *J. B.* 1873, 173) in der Erwiederung versichert, daß die Salze bei weiterer Verdünnung keine erhebliche Aenderung des Drehungsvermögens erfahren, kommen die Quotienten ganzen Multiplis nicht näher und nur, wenn man die Salze desselben Metalls mit einander und mit Weinsäure bei unendlicher Verdünnung vergleiche, gibt der Eintritt von je 1 Atom Metall innerhalb der Fehlergrenzen genau den gleichen Zuwachs des molekularen Drehungsvermögens. Das Drehungsvermögen der Tartrate mit zwei Metallen ist gleich dem arithmetischen Mittel aus denjenigen der einfachen. Andere Salze, z. B. die mit NaBoO und KBoO, zeigen bei zunehmender Verdünnung starke Abnahme ihrer an sich starken spec. Drehung. Bei Brechweinstein ist dieselbe ziemlich constant und sehr groß. Für eine Lösung von 7·982 g in 100 cbcm ist $[\rho]_D = 143·01$, $[M]_D = 464·93$, Q ungefähr = 22. In alkoholischer Lösung gibt die Weinsäure von 7·69 g in 100 cbcm nur $[\rho]_D = 5·0$, $[M]_D = 7·5$ und wird durch Erhitzen auf 100° in zugeschmolzenem Rohr vergrößert. In absolutem Methylalkohol als Lösungsmittel verliert die Weinsäure ihr Drehungsvermögen vollständig. (Vgl. die neueren allgemeineren Versuchsergebnisse von Landolt selbst auf S. 762 bis 769).

Das specifische *Drehungsvermögen des Camphers* hat H. Landolt (*Deutsche Ges. Ber.* 1876, 914) aus dem Drehungsvermögen abgeleitet, nach dem von Ihm (siehe S. 762 ff.) entwickelten Verfahren.

Um die spec. Rotation eines festen Körpers zu bestimmen, ist es nöthig, zunächst mindestens drei Lösungen von verschiedener Concentration zu untersuchen. Stellt man dann die Abhängigkeit der gefundenen Werthe für $[\alpha]$ von dem Procentgehalt an Lösungsmittel q graphisch dar, so wird in dem Falle, wo die drei Punkte in einer geraden Linie liegen, also $[\alpha]$ proportional mit q sich ändert, die berechnete Constante A der Formel $[\alpha] = A + Bq$ die specifische Drehung der reinen Substanz angeben. Liegt der mittlere Punkt dagegen höher oder tiefer als die beiden andern, so hat man noch eine Anzahl weiterer Lösungen zu prüfen, um die Curve möglichst vollständig festzustellen, für welche dann eine derselben sich anschließende Interpolationsformel (z. B. $[\alpha] = A + Bq + Cq^2$) zu berechnen ist. Auch schon auf graphischem Wege, indem man die erhaltene gerade oder gekrümmte Linie bis zur Abscissenaxe $q = 0$ verlängert, wird sich mehr oder weniger annähernd der Werth für die spec. Rotation der reinen Substanz ergeben.

Daß die durch solche Extrapolationen gefundenen Zahlen in Folge des bedeutenden Einflusses der Beobachtungsfehler mit Vorsicht aufzunehmen sind, ist selbstverständlich. Um größere Sicherheit zu erhalten, ist es erforderlich, die Untersuchungen mit mehreren Lösungsmitteln auszuführen, welche möglichst starke Concentrationen herzustellen gestatten. Stimmen die erhaltenen Werthe für die Constanten A überein, so wird man dieselben als die wirkliche spec. Drehung der reinen Substanz ansehen dürfen, im andern Falle ist auf das ganze Vorhaben zu verzichten.

Der angewandte, durch Sublimation gereinigte *Campher* zeigte nach dem Schmelzen den Erstarrungspunkt 175° und den Siedepunkt 204°. Als Lösungsmittel dienten eine Anzahl reiner Präparate, nämlich Essigsäure, essigs. Aethyl, monochloressigs. Aethyl, Benzol, Dimethylanilin, Holzgeist und Alkohol.

Bei sämmtlichen Mischungen nimmt die spec. Drehung mit steigendem Gehalt an inactivem Bestandtheil q ab, je nach der Natur des Letztern aber in sehr verschiedenem Grade. Die graphische Darstellung ergibt, daß diese Verminderungen sich fast genau durch grade Linien ausdrücken, wenn als Lösungsmittel Essigsäure, Essigäther, Monochloressigäther, Benzol oder Dimethylanilin benutzt wird, es muß also bei diesen Substanzen die Formel $[\alpha] = A + Bq$ anwendbar sein. Beim Holzgeist und Alkohol dagegen sind die Abweichungen von

der graden Linie zu groß, und es wurde hier die Formel $[\alpha] = A + Bq + Cq^2$ der Rechnung unterlegt. Es ergaben die Einzelbeobachtungen für die Lösungen in

Essigsäure	$[\alpha] = 55{\cdot}49 - 0{\cdot}13723\,q$
Essigäther	$[\alpha] = 55{\cdot}15 - 0{\cdot}04383\,q$
Monochloressigäther	$[\alpha] = 55{\cdot}70 - 0{\cdot}06685\,q$
Benzol	$[\alpha] = 55{\cdot}21 - 0{\cdot}1630\,q$
Dymethylanilin	$[\alpha] = 55{\cdot}78 - 0{\cdot}1491\,q$
Holzgeist	$[\alpha] = 56{\cdot}15 - 0{\cdot}1749\,q + 0{\cdot}0006617\,q^2$
Alkohol	$[\alpha] = 54{\cdot}38 - 0{\cdot}1614\,q + 0{\cdot}0003690\,q^2$.

Vergleicht man nun die unter Anwendung der verschiedenen Lösungsmittel erhaltenen Werthe für die Constanten A miteinander, so ergibt sich eine Uebereinstimmung derselben, welche in Anbetracht der erheblichen Extrapolationen, die nach der Abscisse $q = 0$ hin 35 bis 50 Proc. betragen, als eine sehr nahe bezeichnet werden kann, und man darf daher das Mittel dieser Zahlen als die wirkliche spec. Drehung des reinen Camphers ansehen. Die vom Lösungsmittel abhängigen Constanten B schwanken dagegen sehr bedeutend. Wird aus den Formeln die spec. Rotation für die beiden Verdünnungsgrenzen $q = 0$ und $q = 100$ entnommen, so resultiren folgende Werthe, aus denen hervorgeht, bis zu welchem Grade die verschiedenen inactiven Flüssigkeiten das Drehungsvermögen des Camphers verändern können.

Lösungsmittel.	$[\alpha]$ für $q = 0$ Reine Substanz.	$[\alpha]$ für $q = 100$ Unendl. Verdünnung.	Ganze Veränderung.
Essigsäure	55·5°	41·8°	13·7°
Essigäther	55·2°	50·8°	4·4°
Monochloressigäther	55·7°	49·0°	6·7°
Benzol	55·2°	38·9°	16·3°
Dimethylanilin	55·8°	40·9°	14·9°
Holzgeist	56·2°	45·3°	10·9°
Alkohol	55·4°	41·9°	12·5°.

Aus den für die reine Substanz erhaltenen Werthen ergibt sich schließlich im Mittel die *ursprüngliche specifische Drehung des Camphers* bei der Temperatur 20° zu $[\alpha]_D = 55{\cdot}6^\circ \mp 0{\cdot}4^\circ$.

Das Drehungsvermögen von *Campher*lösungen war auch von J. DE MONTGOLFIER (*Bull. soc. chim.* [2] 22, 487; *J. B.* 1874, 165) bestimmt worden. Bedeutet e das relative Gewicht des Lösungsmittels (das der Lösung = 1 gesetzt), so fand Er das Drehungsvermögen für die Natriumlinie D bei Benzin als Lösungsmittel $[\alpha]_D = 52{\cdot}1^\circ - 12{\cdot}6\,e$, bei 92gradigem Alkohol als Lösungsmittel $[\alpha]_D = 51^\circ - 11{\cdot}75\,e$. Rosmarincampher gab $[\alpha]_D = 18{\cdot}09 - 2{\cdot}86\,e$, Borneol in absolutem Alkohol: $[\alpha]_D = 28{\cdot}8^\circ - 7{\cdot}4\,e$. Aus BIOT's (*Ann. chim. phys.* [3] **36**, 257; *J. B.* 1852, 167) Versuchen bestimmt sich diese Größe zu ungefähr 63°; Seine Angabe bezieht sich aber auf die sensibele Farbe des SOLEIL'schen Saccharimeters. (Vergl. S. 769).

Das Rotationsvermögen des *Styrolens*, des reinen aus Styrax dargestellten und bei 147° siedenden Kohlenwasserstoffs C^8H^8, fand BERTHELOT (*Ann. chim. phys.* 1876, [5] **9**, 53) für die Natriumlinie zu $\alpha_D = -3{\cdot}1^\circ$ (1. Probe) . . . $-3{\cdot}4^\circ$ (2. Probe).

Die Einwirkung von *Amylalkoholderivaten* auf die Polarisationsebene des Lichts ist bestimmt worden von J. PIERRE und E. PUCHOT (*Compt. rend.* **76**, 1332; *J. B.* 1873, 174). Das SOLEIL'sche Saccharimeter (vergl. S. 769) ergab folgende Ablenkungen:

Substanzen.	Dichte bei 0°.	Siedepunkt.	Ablenkung.
Valeriansäure-Amyläther	0·874	190°	+ 40°
Buttersäure-Amyläther	0·8769	170·3	+ 8·5
Valeriansäure-Butyläther	0·888	173·4	+ 3
Valeriansäure-Propyläther	0·8862	157	+ 9
Valeriansäure-Aethyläther	0·886	135·5	+ 12·5
Valeriansäure-Methyläther	0·900)	117·5	+ 8·5
Valeriansäure-Monohydrat	0·947	178	+ 5

Substanzen.	Dichte bei 0°	Siedepunkt.	Ablenkung.
Wasserfreier Amylalkohol	0·8255	130	— 8·5
Amylalkohol mit 6 Proc. Wasser	—	—	— 11
Reines Amylaldehyd	0·8209	92·5	+ 6
Rohes wasserhaltiges Amylaldehyd	—	—	+ 18.

Das + Zeichen bedeutet eine Ablenkung in demselben Sinne, wie sie der Rohrzucker zeigt. — Die Resultate sind von schwer erklärlicher Unregelmäßigkeit. — Bemerkenswerth ist die Umkehrung der Drehung bei den Derivaten im Vergleich zum reinen Amylalkohol, sowie die Vermehrung der negativen Drehung dieses letzteren durch Wasserzusatz, während die positive Drehung des Aldehyds durch Wasser eine positive Vermehrung empfängt. Die Isomerie hat keineswegs eine Gleichheit des Drehungsvermögens zur Folge.

Nach Le Bel (*Deutsche Ges. Ber.* 1876, 732) zeigt der active *Amylalkohol* das Drehungsvermögen $\alpha_D = 4°38'$, das durch weitere Behandlung mit Salzsäure nicht mehr erhöht werden konnte. Die Rotationsvermögen des Chlorids, Bromids und Jodids bilden eine den Zahlen 1, 4 und 8 proportionale Reihe. Das Jodid, aus dem Alkohol durch Behandeln mit Jodphosphor oder mit Jodwasserstoff bereitet, besaß dasselbe Rotationsvermögen + 18°24'. Schon E. T. Chapman und M. H. Smith (*Lond. R. Soc. Proc.* 17, 308; *Chem. News* 19, 102; *J. B.* 1869, 367) hatten gefunden, daß eine mit Natronhydrat gesättigte Lösung von gewöhnlichem Amylalkohol aus Fuselöl bei der Destillation zuerst den optisch-wirksamen Alkohol übergehen läßt. Nach einiger Zeit geht selbst bei 200° wenig mehr über, und nach Wasserzusatz destillirt ein Alkohol von bedeutend geringerem Drehungsvermögen über. Durch mehrmalige Wiederholung derselben Behandlung gelingt es, einen optisch-unwirksamen Amylalkohol zu gewinnen, welcher bei etwa 124° siedet und bei der Oxydation keine Baldriansäure gibt. Le Bel hat den Alkohol durch wiederholte Verbindung mit Natrium inactiv gemacht. Das aus dem activen Amylalkohol dargestellte *Methylamyl* ist inactiv. Andererseits weiß man, daß die meisten Derivate des activen Amylalkohols, besonders das *Aethylamylen*, ihr Rotationsvermögen beibehalten.

Das *Verhalten der Lösungen einer größeren Zahl von Substanzen zu polarisirtem Licht* ist untersucht worden von O. Hesse (*Ann. Chem.* 176, 89, 189; *J. B.* 1875, 131). Die Versuche sind mit dem Polaristrobometer und Natriumlicht (vergl. S. 769) und falls nichts Anderes bemerkt ist, bei 15° angestellt. Wo die Abhängigkeit von der Concentration angegeben wird, bezeichnet p die Anzahl Gramme der activen Substanz in 100 cbcm der Lösung. Besondere Sorgfalt wurde auf Darstellung chemisch reiner Substanzen verwandt. 1. *Rohrzucker* ergab in wässeriger Lösung bei Gehalten zwischen $p = 0$ bis $p = 10$:

$$[\alpha]_D = +\ 68{\cdot}65° - 0{\cdot}828\ p + 0{\cdot}1154\ p^2 - 0{\cdot}005417\ p^3.$$

Ueber $p = 10$ hinaus wird das Drehungsvermögen fast constant = 66·5. Temperatursteigerung um 10° ändert es nicht. War das Lösungsmittel 50 vpc Weingeist, so war für $p = 5$, $[\alpha]_D = 66{\cdot}70$, bei Wasser und 1 Mol. SO^3 und $p = 6$, = 66·67, bei Wasser mit 1 Mol. Na^2O und $p = 5$ dagegen nur = 60·00. 2. Der frisch bereitete *α-Milchzucker* mit 1 Mol. Wasser hat für $p = 2$ bez. 3 das Drehungsvermögen 80·68 bez. 79·70. Der durch längeres Stehen oder Kochen erhaltene β-Milchzucker gab zwischen $p = 0$ und $p = 12$:

$$[\alpha]_D = +\ 54{\cdot}54° - 0{\cdot}557\ p + 0{\cdot}05475\ p^2 - 0{\cdot}001774\ p^3.$$

Die Drehungsvermögen beider Modificationen verhalten sich ungefähr wie 3 : 2, umgekehrt wie ihre Löslichkeiten. Bei Zusatz von 1 Mol. Na^2O zum Lösungsmittel sinkt das Drehungsvermögen mit der Zeit beträchtlich und sein anfänglicher Werth deutet an, daß der Milchzucker in der alkalischen Lösung nur als β-Modification vorhanden ist. 3. *Glycose* oder krystallisirter Traubenzucker von fünffach verschiedener Herkunft wurde untersucht: *a*. Honigzucker aus altem krystallisirtem Honig, welcher keine bemerkbare Menge Rohrzucker enthielt, wird zunächst in einer krystallisirten α-Modification erhalten, die nach rascher Lösung und Untersuchung bei den Concentrationen 1, 3, 6 die Werthe 91·81, 90·75, 91·00 für das Drehungsvermögen ergab. Nach längerem Stehen verwandelt sie sich in die amorphe β-Modification, wie sie die Bienen absondern, die bei den Concentrationen von 1 bis 12 in ihrem Drehungsvermögen von 50·0 auf 46·34 herabging. In saurer Lösung ($p = 3$) (Wasser mit 6 Mol. HCl) war gleich nach der Bereitung $[\alpha]_D = 68{\cdot}50°$, nach 24 Stunden = 47·17°. In alkoholischer Lösung ($p = 3$) von 73 vpc Alkohol ergab sich sogleich

93·93°, nach 24 Stunden 52·88, nach weiteren 24 Stunden 49·69, später war die Abnahme nur noch unbedeutend. Bei 60 bis 70° entwässernd und dann mit siedendem 97 vpc Alkohol behandelnd erhält man den wasserfreien Zucker, der in wässeriger Lösung für $p = 3$ in der α-Modification $[\alpha]_D = 101°$, in der β-Modification $= 51·17°$ gab. *b.* Traubenzucker aus getrockneten Trauben bereitet gab für $p = 3$, in Wasser gelöst, in den beiden Modificationen 94·5 und 47·87. Das β-Anhydrid $[\alpha]_D = 51·78$. *c.* Traubenzucker aus Stärke von Nienhaus & Co. gibt mit dem Honigzucker fast völlig identische Zahlen. Ein anderer Stärkezucker dagegen, der in Stuttgart unter der Bezeichnung: Traubenzucker Ia. R. & W. verkauft wird, muß als besonderes chemisches Individuum betrachtet werden, da er nach wiederholter Behandlung mit Alkohol in wässeriger Lösung ($p = 3$) ergab: α-Modification $= 96·21$, β-Modification $= 48·17°$. *d.* Salicinzucker, durch Einwirkung von Emulsin auf Salicin erhalten, ist von den ersten Zuckerarten kaum verschieden. Das Drehungsvermögen des α-Anhydrids ist (bei $p = 2·5$) $= 103·00$, von $\beta = 51·80$; das des α-Hydrats geht von $p = 1$ bis 6 von 100·00 auf 98·17; das des β-Hydrats (1 bis 12) von 50·00 auf 47·66. *e.* Amygdalinzucker im wasserhaltigen Zustand gab in wässeriger Lösung ($p = 2$) für die α-Modification $[\alpha]_D = 94·75°$, β-Modification $= 49·25°$. 4. *Phloridzinzucker* ist wasserfrei nicht darstellbar, das Hydrat ergab in wässeriger Lösung: α-Modification ($p = 3$) $[\alpha]_D = 82·3°$; die β-Modification für $p = 3 : 40·8$ für $p = 6 : 39·9$. 5. *Salicin* in Wasser zwischen $p = 1$ und 3 gibt: $[\alpha]_D = -(65·17 - 0·63\,p)$. 6. *Phloridzin* $C^{21}H^{30}O^{11} + 2H^2O$ gibt in 97 vpc Alkohol zwischen $p = 1$ und 5 $[\alpha]_D = -(49·40 + 2·41\,p)$. 7. *Phloretin* nach Schiff (*Ann. Chem.* **172**, 356) in 97 vpc Alkohol gelöst gab für $p = 1$ und 3 keine Ablenkung. 8. *Campher* gab gelöst in 80 vpc Alkohol von $p = 2$ bis 10 ein von 40·90 auf 38·65° abnehmendes Drehungsvermögen. In 97 vpc Alkohol war es $= 42·60$, in Chloroform $= 44·20$ (beidemal $p = 5$). 9. *Weinsäure* gab zwischen $p = 5$ und 15 : $[\alpha]_D = 14·90 - 0·14\,p$ und mit der Temperatur etwas (ungefähr 1/4 Grad auf 7·5° C.) zunehmend. Durch Lösung ($p = 15$) von Weinsäure in Wasser, welchem m Moleküle Salzsäure zugesetzt waren, ergab sich bei zwei Versuchen mit $m = 4$ und $m = 8$ die Formel $[\alpha]_D = 12·8 - 1·2\,m$. Für $p = 5$ in concentrirter rauchender Salzsäure $[\alpha]_D = 4·2°$. Das neutrale weins. Natron gab bei $t = 22·5°$ in Wasser gelöst zwischen $p = 5$ und 15 das Drehungsvermögen $= 27·85 - 0·17\,p$. Enthält aber bei 5 g Weinsäure das Lösungsmittel 1 bez. 2 Mol. freies Natron, so wird das Rotationsvermögen $= 26·36°$ bez. 25·6°. Die von Landolt angezeigten Gesetzmäßigkeiten (siehe S. 773) fand auch Hesse nur annähernd zutreffend. 10. *Chinasäure* in wässeriger Lösung ($p = 2$ bis 10) gab $[\alpha]_D = -43·90$ und nach zweitägiger Aufbewahrung noch 1/2° mehr; in 80 vpc Alkohol ($p = 5$) wurde $[\alpha]_D = -39·2°$; die wässerige Lösung ($p = 2$) mit 1 Mol. Na^2O gab $-47°$. 11. *Santonin* gab in 97 vpc Alkohol ($p = 1$ und 2) $-173·81°$, in 90 vpc $-175·40$, in 80 vpc Alkohol $-176·50$ (beidemal $p = 2$); in Chloroform ($p = 2$ bis 10) war im Mittel $[\alpha]_D = -171·53$; von Concentration und Temperatur scheint es nicht beeinflußt zu werden. 12. *Dichlorsantinin* $C^{15}H^{16}Cl^2O^3$ ergab für $p = 1$ in 97 vpc Alkohol nur ein Drehungsvermögen von $-23°$. 13. *Santoninsäure* bei 22·5° gab in 97 vpc Alkohol ($p = 1$ und 3) $-25·82$ und in 80 vpc Alkohol ($p = 2$ und 3) $-26·46°$. 14. *Santonins. Natrium* bei 22·5° gab in wässeriger Lösung zwischen $p = 2$ und 10 $[\alpha]_D = -(18·70 + 0·33°\,p)$, mit der Temperatur wenig zunehmend. In 80 vpc Alkohol zeigte dieser Körper genau dasselbe Drehungsvermögen, wie in wässeriger Lösung; bei Zusatz von Schwefelsäure nähert sich aber die Drehung bald der des Santonins. 15. *Morphin.* Das Chlorhydrat $C^{17}H^{19}NO^3$, HCl $+ 3H^2O$ bei 22·5° C. gab in wässeriger Lösung ($p = 1$ bis 4) die Formel $[\alpha]_D = -(100·67 - 1·14\,p)$, bei Anwesenheit von 10 Mol. HCl in der $p = 2$ haltigen Lösung wurde $[\alpha]_D = -94·31$. Das Sulfat $2C^{17}H^{19}NO^3$, $SH^2O^4 + 5H^2O$ bei derselben Temperatur in Wasser ($p = 1$ bis 4) gab $[\alpha]_D = -(100·47 - 0·96\,p)$. Das freie Alkaloïd $C^{17}H^{19}NO^3 + H^2O$ bei 25° C. ergab in wässeriger, 1 Mol. Na^2O haltiger Lösung ($p = 2$) $= 67·5°$, bei 5 Mol. Na^2O und $p = 2$ aber $-70·23°$, bei $p = 5 : 71·00°$. 16. *Codeïn* in 97 vpc Alkohol gelöst gab zwischen $p = 2$ und 8 das Drehungsvermögen $= -135·8°$, und keinen Einfluß der Concentration; bei 80 vpc Alkohol ($p = 2$) $-137·75°$; in Chloroform ($p = 2$) $-111·5°$. Das Chlorhydrat $C^{18}H^{21}NO^3$, HCl $+ 2H^2O$ ergab in wässeriger Lösung ($p = 2$) $[\alpha]_D = -108·18°$, auf das Alkaloïd berechnet $-126·89°$; enthielt die gleichgradige Lösung 10 Mol. HCl, so war $[\alpha]_D = -105·22$;

in 80 vpc Alkohol ($p = 2$) ergab dieses Salz — 108°. Das Sulfat in wässeriger Lösung ergab zwischen $t = 15$ und 25° C. $[a]_D = -100·9°$. 17. *Narcotin.* Die Versuche wurden bei 22·5° angestellt mit folgenden Lösungsmitteln: Alkohol (97 vpc), derselbe mit zwei Volumen Chloroform gemischt, Chloroform, Wasser mit 2 Mol. HCl, Wasser mit 10 Mol. HCl, 80 vpc Alkohol mit 2 Mol. HCl. Die Resultate sind:

Mittel =	Alkohol	Chloroform + Alk.	Chloroform	Wasser + 2HCl	Aq. + 10HCl	Alkohol + 2HCl
p =	0·74	2	2 u. 5	2 u. 5	2	2
$[a]_D$ =	— 185·0°	—191·5°	—207·35°	—46·7°	—50·0°	—104·5°.

18. *Hydrocotarnin*, 19. *Mekonin*, 20. *Narceïn* und 21. *Cryptopin* waren in keinem Lösungsmittel, auch nicht nach Zusatz von Säuren im Stande, auf das polarisirte Licht Einfluß zu üben. 22. *Pseudomorphin.* Das Chlorhydrat $C^{17}H^{19}NO^4$, HCl + H^2O in wässeriger, durch 1 Mol. HCl angesäuerter Lösung bei 22·5° gab für $p = 0·8$ bis 1·6 das Drehungsvermögen = — (114·76 — 4·96 p). In einer Lösung ($p = 2$), welche 1 Mol. Pseudomorphin, 5 Mol. Na^2O und 1 Mol. NaCl enthielt, war $[a]_D = -198·86$. Für das Alkaloïd berechnet wird der Werth = — 235·1°, während aus der ersten Formel, mit $p = 2$ berechnet, für das Alkaloïd sich nur 123·6° ergibt. 23. *Thebaïn* $C^{19}H^{21}NO^3$ in 97 vpc Alkohol gelöst ist zwischen $p = 1$ und $p = 2$ von der Concentration unabhängig, nimmt aber von $t = 15$ bis 25° von — 218·6° auf 215·5° ab. In Chloroform $p = 5$ gelöst wurde $[a]_D = -229·5°$. Das Chlorhydrat gibt zwischen $p = 2$ bis 4 $[a]_D = -(168·32 - 2·33\,p)$, welcher Werth durch Temperatursteigerung etwas abzunehmen scheint. Durch Eintritt von 10 Mol. HCl in die Lösung fällt $[a]_D$ auf — 158·64. 24. *Papaverin* in 97 vpc Alkohol ($p = 2$) gelöst gab $[a]_D = -4·00°$, in Chloroform ($p = 5$) — 5·7°, während das Chlorhydrat gar keine Ablenkung zeigte, selbst nach Zusatz freier Salzsäure. 25. *Laudanin* bei $t = 22·5°$ in Chloroform ($p = 2$) gab $[a]_D = -13·5°$, in wässeriger, auf $p = 1$ Alkaloïd 2 Mol. Na^2O enthaltender Lösung — 11·36°. Das Chlorhydrat $C^{20}H^{25}NO^4$, HCl + $6H^2O$ ergab weder in wässeriger, alkoholischer, noch salzs. Lösung eine Ablenkung. 26. *Laudanosin* gab:

Lösungsmittel	97 vpc Alkohol		Chloroform	Wasser + 2 Mol. HCl
Temperatur	15°	22·5	22·5	22·5
Concentration p =	2·79	2	2	2
$[a]_D$ =	+ 103·23°	105·00	56·00	108·41.

Die nun folgenden Untersuchungen der *Chinaalkaloïde* sind alle für 15° C. giltig. 27. *Chininhydrat* $C^{20}H^{24}N^2O^2 + 3H^2O$ gab folgende Resultate:

In Aether ($\delta = 0·7296$), $p = 1·5$ bis 6 $[a]_D = -(158·7 - 1·911\,p)$
„ 97 vpc Alkohol = 1 bis 10 „ = — (145·2 — 0·657 p)
„ 80 vpc „ = 1 bis 6 „ = — (165·81 — 8·203 p + 1·0654 p^2 — 0·04644 p^3)
„ Chloroform + Alkohol = 2 bis 5 „ = — 140·7°.

Der Einfluß der Temperatur zwischen 15 und 25° erniedrigt für $p = 3$ das (absolute) Drehungsvermögen um 1·56°. 28. *Chininanhydrid* $C^{20}H^{24}N^2O^2$ ergab:

Lösungsmittel	97 vpc Alkohol		Chloroform	
p =	1	2	2	5
$[a]_D$ =	— 170·50°	— 169·25	— 116·00	— 106·60.

Aus dem Hydrat berechnen sich für das Anhydrid kleinere Zahlen, so daß die Einlagerung des Wassers in das Chininmolekül die Drehkraft vermindert. 29. *Chininchlorhydrat* $C^{20}H^{24}N^2O^2$, HCl + 2 H^2O gab:

In Wasser $p = 1$ bis 3 $[a]_D = -(147·31 - 4·96\,p + 0·343\,p^2)$
„ 97 vpc Alkohol „ 1 bis 10 „ — (147·30 — 1·9584 p + 0·1039 p^2 —0·00211 p^3)
„ 2 Chloroform + 1 Alk. „ 2 „ — 126·25.

In Alkoholwassermischungen ($p = 2$) steigt das Drehungsvermögen von — 138·75 bei reinem Wasser bis auf das Maximum — 187·75° bei etwa 60 vpc Alkohol und nimmt dann wieder ab bis —143·86° bei 97 vpc Alkohol. In Wassersalzsäuremischungen ($p = 2$) findet ein Maximum = — 225·68 bei 2 Mol. HCl statt, bei 16 Mol. ist noch $[a]_D = -209·54$, in rauchender Salzsäure = — 158·75°. Das wasserfreie Chlorhydrat in Chloroform folgt zwischen $p = 0·9$ bis 9 der Formel:

$[\alpha]_D = -(81{\cdot}81 - 28{\cdot}756\,p + 3{\cdot}9556\,p^2 - 0{\cdot}21981\,p^3)$.

Die Temperatursteigerung um 10° hat auf die alkoholische Lösung kaum merkbaren Einfluß. 30. *Chininmonosulfat* $2C^{20}H^{24}N^2O^2$, $SH^2O^4 + 8H^2O$. Bei $p = 2$ in 80 vpc Alkohol war $[\alpha]_D = -162{\cdot}95°$, in 60 vpc $= -166{\cdot}36$; in Chloroformalkoholmischung ($p = 1$ bis 5) $[\alpha]_D = -(157{\cdot}5° - 0{\cdot}27\,p)$. 31. *Einfach-schwefels. Chinin* $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $SH^2O^4 + 7H^2O$ gab mit Wasser ($p = 1$ bis 6) $[\alpha]_D = -(164{\cdot}85 - 0{\cdot}31\,p)$, in anderen Lösungsmitteln:

Wasser mit 2 Mol. SO^3	$p = 2$	$[\alpha]_D = -166{\cdot}36°$
„ „ 12 „ „	p „ 2	„ $-175{\cdot}67$
„ „ 4 „ HCl	p „ 2	„ $-168{\cdot}25$
97 vpc Alkohol	p „ 2	„ $-134{\cdot}75$
80 „ „	p „ 1	„ $-143{\cdot}63$
80 „ „	p „ 2	„ $-142{\cdot}75$
60 „ „	p „ 2	„ $-155{\cdot}91$
2 Vol. Chloroform + 1 Vol. Alkohol	p „ 2	„ $-138{\cdot}75$.

32. *Zweifach-schwefels. Chinin* $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $2\,SH^2O^4 + 5\,H^2O$ in Wasser ($p = 2$ bis 10) gab $[\alpha]_D = -(170{\cdot}3 - 0{\cdot}94\,p)$, bei Zusatz von 12 Mol. SO^3 ($p = 2$) $-171{\cdot}0$, in 80 vpc Alkohol für $p = 1$ und 3 bez. $-154{\cdot}54$ und $-153{\cdot}34$. 33. *Oxals. Chinin* $2C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^2H^2O^4 + 6H^2O$ in Chloroformalkoholmischung gab für $p = 1$ bis 3 : $[\alpha]_D = -(141{\cdot}58 - 0{\cdot}58\,p)$. 34. *Cinchonidin* gab:

In 97 vpc Alkohol	$p = 1$ bis 5	$[\alpha]_D = -(107{\cdot}48 - 0{\cdot}297\,p)$
„ 95 „ „	$p = 2$ bis 5	„ $-(113{\cdot}53 - 0{\cdot}426\,p)$
„ 80 „ „	$p = 2$ bez. 3	„ $-119{\cdot}54$ bez. $-116{\cdot}09$
„ Chloroform-Alkohol	$p = 2$ „ 3	„ $-108{\cdot}86$ bez. $-108{\cdot}00$
„ Chloroform	$p = 2$	„ $-83{\cdot}86$.

35. *Cinchonidinchlorhydrat* mit 1 Mol. H^2O ergab:

In Wasser	$p = 1, 2, 3$	$[\alpha]_D = -104{\cdot}55$, $103{\cdot}88$, $103{\cdot}03$
„ Wasser + 4 Mol. HCl	$p = 2$	„ $-151{\cdot}75$
„ „ + 10 „ „	$p = 2$	„ $-144{\cdot}54$
„ 97 vpc Alkohol	$p = 3$	„ $-108{\cdot}00$
„ 80 „ „	$p = 2$	„ $-135{\cdot}25$
„ Chloroform (wasserfrei)	$p = 2{\cdot}85$	„ $-24{\cdot}21$.

36. *Cinchonidinmonosulfat* $2C^{20}H^{24}N^2O$, $SH^2O^4 + 6H^2O$ gab bei $p = 1{\cdot}06$ das Drehungsvermögen $= -106{\cdot}77$; in 80 vpc Alkohol hatte das nur 3 Mol. H^2O enthaltende Salz ($p = 2$) $-144{\cdot}54°$. 37. *Einfach-schwefels. Cinchonidin* $C^{20}H^{24}N^2O$, $SH^2O^4 + 5H^2O$ gibt ($p = 2$) gelöst in Wasser 80 vpc. Alkohol und Chloroformalkohol bez. $-110{\cdot}5°$, $-109{\cdot}0°$, $-101{\cdot}0°$. 38. *Oxals. Cinchonidin* in der Chloroformalkoholmischung gab zwischen p 1 und 3 constant $-98{\cdot}7$. 39. *Conchinin* (sonst, und auch von Oudemans S. 782 Chinidin genannt) $C^{20}H^{24}N^2O^2 + 2^1/_2H^2O$ gab in:

97 vpc Alkohol	$p = 1$ bis 3	$[\alpha]_D = +236{\cdot}77 - 3{\cdot}01\,p$
80 „ „	$p = 2$	„ $= 232{\cdot}72$
Chloroform-Alkohol	$p = 1$ bez. 2	„ $= 244{\cdot}54$ bez. $241{\cdot}75$
Chloroform (wasserfrei)	$p = 1{\cdot}756$	„ $= 230{\cdot}35$.

40. *Conchininchlorhydrat* $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $HCl + H^2O$ gab:

In Wasser	$p = 1$ bis 2	$[\alpha]_D = 205{\cdot}83 - 4{\cdot}928\,p$
„ 97 vpc Alkohol	$p = 2$ bis 5	„ $= 212{\cdot}00 - 2{\cdot}562\,p$
„ 80 „ „	$p = 2$	„ $= 230{\cdot}25$
„ Wasser + 1 Mol. HCl	$p = 2$	„ $= 282{\cdot}50$
„ „ 4 „ „	$p = 2$	„ $= 286{\cdot}00$
„ „ 10 „ „	$p = 2$	„ $= 278{\cdot}18$
„ Chloroform-Alkohol „	$p = 2$	„ $= 193{\cdot}75$.

Das entwässerte Salz in Chloroformlösung ($p = 2$) gab nur $109{\cdot}25°$. 41. *Conchinindichlorhydrat* in wässeriger Lösung ($p = 2$) gab $250{\cdot}33$. In Chloroform ist dieses Salz kaum löslich. 42. *Conchininmonosulfat* $2C^{20}H^{24}N^2O^2$, $SH^2O^4 + 2H^2O$ gab mit:

	Wasser	80 vpc Alkohol	60 vpc Alkohol	Chloroform-Alkohol
$p =$	1	2	2	2
$[\alpha]_D =$	$+179{\cdot}54°$	$218{\cdot}18$	$227{\cdot}00$	$209{\cdot}25$.

Das wasserfreie Salz gab in Chloroformlösung für $p = 3$ und 5 $[\alpha]_D = 184{\cdot}17$

bez. 180·10. 43. *Einfach-schwefels. Conchinin* $C^{20}H^{24}N^2O^2$, SH^2O^4 + $4H^2O$ gab in Wasser (p = 2 bis 8) $[\alpha]_D$ = 212 — 0·8 p, in 97 vpc Alkohol (p = 2) 183·0°, in Wasser mit 2 Mol. SO^3 (p = 2) 212·27. 44. *Oxals. Conchinin* in Chloroformalkoholmischung liefert : $[\alpha]_D$ = 189 — 2·18 p. 45. *Cinchonin* in 95 vpc Alkohol, worin sich nur sehr wenig löst, gab + 226·48°; in der Chloroformalkoholmischung (p 1 bis 5) $[\alpha]_D$ = 238·8 — 1·46° p; war der Alkohol in der Mischung nur 90 vpc, so war das Drehungsvermögen 237·27 statt 235·75. 46. *Cinchoninchlorhydrat* (mit $2H^2O$) gab:

Mit Wasser	p = 0·5 bis 3	$[\alpha]_D$ = 165·5 — 2·425 p
„ 97 vpc Alkohol	p = 1 bis 10	„ = 179·81 —6·314 p + 0·8406 p^2 — 0·0371 p^3
„ 80 „ „	p = 2	„ = 188·86
„ 60 „ „	p = 2	„ = 195·45
„ Chloroform-Alkohol	p = 2	„ = 152·00
„ Wasser + 4 Mol. HCl	p = 2	„ = 207·27
„ „ 10 „ „	p = 2	„ = 205·50
„ rauchender Salzsäure	p = 3	„ = 206·72.

47. *Cinchoninmonosulfat* $2C^{20}H^{24}N^2O^2$, SH^2O^4 + $2H^2O$ gab:

In Wasser	p = 0·962 bis 1·8312	$[\alpha]_D$ = + 170·3° — 0·855 p
„ 97 vpc Alkohol	p = 3 bis 10	„ = 193·29 — 0·374 p
„ 80 „ „	p = 2	„ = 202·95
„ 60 „ „	p = 2	„ = 204·14
„ Chloroform-Alkohol	p = 2	„ = 185·25.

Nach früheren Beobachtungen von HESSE (*J. B.* 1873, 792) nimmt das Drehungsvermögen des Cinchonins bei Verbindung mit Schwefelsäure zu, so daß es bei 1 Mol. Base auf ½ Mol. Säure + 244·12° beträgt, bei gleichen Molekülen aber 261·49°. Durch weiteren Zusatz von Säure vermindert sich das Drehungsvermögen. 48. *Oxals. Cinchonin* in Chloroformalkohol (p = 1 bis 3) ergab $[\alpha]_D$ = 165·46 — 0·765 p. 49. *Cinchotenin* $C^{18}H^{20}N^2O^3$ krystallisirt aus Wasser mit 3 Mol. H^2O aus. Dieses Hydrat gab in Chloroformalkohol gelöst (p = 2) $[\alpha]_D$ = + 115·5°, auf die wasserfreie Verbindung berechnet 135·5°; in Wasser mit 2 Mol. SO^3 waren die Zahlen 175·5 und 205·9°.

Das *specifische Drehungsvermögen der Chinaalkaloïde* ist auch von OUDEMANS jun. (*Arch. néerland.* 10, 193; *Ann. chem.* 1876, **182**, 33 bis 69; *J. B.* 1875, 140) untersucht worden, bei 17°, unter Aufbietung der größten experimentellen Sorgfalt. 1) Für *Chinin* ergab sich bei der Lösung in verschiedenen inactiven Flüssigkeiten das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ für Natriumlicht (m bedeutet die Anzahl der Gramme Chinin, die in 20 cbcm des Mittels gelöst wurden):

	Reiner Alkohol.	Benzol.	Toluol.	Chloroform.	Chloroform
m =	0·328	0·122	0·078	0·293	0·155
$[\alpha]_D$ =	— 167·5°	— 136°	— 127°	— 117°	— 126°.

Die Größe $[\alpha]_D$ wird für die Lösung in jedem bestimmten Lösungsmittel wieder je nach Concentration und Temperatur verschieden. Für die Lösung in reinem Alkohol nimmt $[\alpha]_D$ bei der Temperatur 0° von der Concentration 0·1 g (in 20 cbcm Alkohol) bis zur Concentration 1·2 g von 172·3° bis 162·4° ab. Für die Temperatur 21° C. sind die jenen beiden Concentrationen entsprechenden Zahlen: 169·0° und 159·7°. Eben so variabel ist das spec. Drehungsvermögen unter sonst gleichen Umständen bei Lösungen von 1 Molekül = 0·324 g auf 20 cbcm in wässerigem Alkohol von verschiedenen Mischungsverhältnissen. Vom Verhältniß 95 Alkohol und 5 Wasser bis zum Verhältniß 65 Alkohol zu 35 Wasser steigt $[\alpha]_D$ stetig von 169·7° auf 176·[illegible] Für Lösungen von Chininsalzen ergab sich Folgendes. Bezeichnet $[\alpha]_D$ das specifische Drehungsvermögen des Salzes $[\alpha]_D$, wie bisher das des Chinins selbst, so ergab sich:

Bei Lösung in reinem Alkohol:

Salz.	Formel.		$(\alpha)_D$	$[\alpha]$
Neutrales schwefels. Chinin	$2(C^{20}H^{34}N^2O^2)$, SO^4H^2	+ $7\frac{1}{2}H^2O$	—157·4°	—214·9
Saures schwefels. Chinin	$C^{20}H^{24}N^2O^2$, SO^4H^2	+ 7 H^2O	—131·5	—227·6
Neutrales salzs. Chinin	$C^{20}H^{24}N^2O^2$, ClH	+ 2 H^2O	—138·0	—169·[illegible]
Neutrales oxals. Chinin	$C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^2H^2O^4$	+ 3 H^2O	—131·4	—160·[illegible]

In wässriger Lösung:

Saures schwefels. Chinin	—213·7	—278·1
Neutrales salzs. Chinin	—133·7	—163·6.

Der Zusatz von Säuren zum Chinin bewirkt eine sehr verschiedenartige Veränderung seines spec. Drehungsvermögens. Dieses erreicht sein Maximum in Schwefelsäure, Salpetersäure, Ueberchlorsäure, Salzsäure, Chlorsäure, wenn gerade so viel Säure, oder wenig mehr vorhanden ist, um ein saures Salz zu bilden, während es bei Phosphorsäure und Oxalsäure später (bei 4 bez. 3 Mol. Säure), bei Ameisensäure erst zwischen 28 und 30 Mol. und bei Essigsäure sogar erst bei 64 Mol. Säure eintritt. Bei diesen Versuchen wurde jedesmal 0·324 g Chinin in der betreffenden Säuremenge gelöst und die Lösung durch Wasser auf 20 cbcm verdünnt. Die erreichten Maxima des Drehungsvermögens waren in Oxalsäure 271·7°, Schwefelsäure 278·8, Essigsäure 278.9, Salzsäure 279·2, Phosphorsäure 280·0, Ameisensäure 280·6, Salpetersäure 284·2, Chlorsäure 285·7 und Ueberchlorsäure 287·6. — 2) *Chinidin* in $C^{20}H^{24}N^2O^2 + 2^1/_2H^2O$ in schönen Nadeln. Bei Lösung von 0·324 g in je 20 cbcm folgender Mittel ergab sich $[\alpha]_D$ in reinem Alkohol = + 255.4°, Chloroform + 228·8, Benzol + 195·2, Toluol + 206·6. Bei der Temperatur von 17° nimmt von der Concentration 0·1925 bis 0·3240 das Drehungsvermögen von + 258·1° auf + 255·4 ab, bleibt aber bei weiterer Concentration bis 0·64 fast constant. Bei steigender Temperatur nimmt es etwas ab. In Mischungen von Alkohol und Wasser (immer 0·324 g Chinidin auf 20 cbcm) ist $[\alpha]_D$ bei einem Wassergehalt von 0 Proc. = + 255·4°, 4·7 Proc. = 257·6, 9·5 Proc. = 259·0, 15 Proc. = 259·4, 20 Proc. = 259·3, 25 Proc. = 259·4, also von 10 Proc. an wenig veränderlich. Die Salze dieses Körpers ergaben:

Salz.	Formel.		Lösungsmittel.	$(\alpha)_D$	$[\alpha]_D$
Sulfat	$2(C^{20}H^{24}N^2O^2), SO^4H^2$	$+ 2H^2O$	reiner Alkohol	+211·5°	+255·2°
Nitrat	$C^{20}H^{24}N^2O^2, NO^3H$		„ „	199·3	232·6
Chlorhydrat	$C^{20}H^{24}N^2O^2, HCl$	$+ 2H^2O$	„ Wasser „	190·8	244·1
„	„		reiner Alkohol	199·4	233·6
„	„		90·5 proc. Alkohol	213·0	260·7.

In Säureüberschuß gelöst verhält sich das Chinidin fast genau wie das Chinin, nur folgen sich die Zahlenwerthe der Maxima nicht ganz in derselben Ordnung. 3) *Cinchonin.* Die Verschiedenheit von $[\alpha]_D$ in alkoholischer und Chloroformlösung wurde schon früher festgestellt (*J. B.* 1873, 170). In reinem Alkohol ist das Cinchonin nur schwer löslich, ein Einfluß der Concentration könnte sich deshalb nur andeutungsweise zeigen, scheint aber nach den Versuchen gar nicht zu bestehen. Bei 0° ist $[\alpha]_D$ in der 0·100 g enthaltenden Lösung = + 234·9°, bei 15° = 224·7, bei 20° = 221·1. In 90procentigem Alkohol ist $[\alpha]_D$ = 228·8° bei 17° C., während Erdmann's *Huanokin* (*J. B.* 1856, 545; 1857, 404) 228·0° unter denselben Umständen gab, so daß es auch hiernach als identisch mit Cinchonin betrachtet werden muß. In Chloroform scheint das Drehungsvermögen mit der Concentrationsvermehrung abzunehmen, zwischen 0·0914 g und 0·1115 von + 214·8° auf 209·6. Die Einwirkung verschiedener Lösungsmittel bei verschiedener Concentration wurde schon auf S. 761 mitgetheilt. Für mittlere Concentration und Temperatur berechnend, erhält man folgende Werthe für das spec. Drehungsvermögen des Cinchonins in seinen Salzen:

Salz.		Lösungsmittel.	$[\alpha]_D$
Schwefels.	Cinchonin	Wasser	+204·2°
„	„	reiner Alkohol	232·9
Salzs.	„	Wasser	201·0
„	„	reiner Alkohol	204·4
„	„	93proc. Alkohol	216·1
„	„	29proc. Alkohol	229·1
Salpeters.	„	Wasser	190·0
„	„	reiner Alkohol	212·2
„	„	93proc. Alkohol	225.7.

Eine Lösung von je 0·308 g Cinchonin in 20 cbcm des Mittels bei 17° verhält sich bei Säureüberschüssen analog wie Chinin und Chinidin. 4) *Cinchonidin* in ziemlich großen Krystallen von größter Reinheit. Die Lösung von 0·304 g hatte bei 0°

ein spec. Drehungsvermögen von — 112·8°, die fast gleiche von 0·308 g bei 17° ein solches von — 109·6. Bei letzterer Temperatur nahm bei steigender Concentration $[\alpha]_D$ weiter ab bei 0·5182 g auf — 108·5°, bei 0·771 g auf — 107·8. Bei derselben Temperatur und der Concentration von 0·3 g nahm mit Wasserzusatz von 0 Proc. bis 40 Proc. (dem Gewicht nach) das Drehungsvermögen zu von — 109·6° bis — 121·1. In Chloroform wird das spec. Drehungsvermögen des Cinchonidins auffallend stark vermindert. Bei der Concentration 0·3089 ist es = — 77·4°, bei 0·6823 g = — 74·0°. Die Salze des Cinchonidins verhalten sich ähnlich. Das salzs. Cinchonidin gab bei 17° C:

	In Wasser.			In reinem Alkohol.			In 89proc. Alkohol.	In 80proc. Alkohol.
Concentration	0·3712	0·4798	0·6023	0·3499	0·5074	0·6213	0·3529	0·3635
$[\alpha]_D$ =	—104·6°	102·3	99·3	99·9	97·5	96·2	119·6	128·7

	Das Nitrat gab:				Das Sulfat:		
Concentration $[\alpha]_D$ =	Wasser.	reiner Alkohol.	89proc. Alkohol.	80proc. Alkohol.	reiner Alkohol.	89proc. Alkohol.	80proc. Alkohol.
Concentration	0·3377	0·3658	0·3788	0·3691	0·34 bis 0·38	0·3622	0·3686
$[\alpha]_D$ =	—99·9°	103·2	119·0	127·0	118·7	128·7	131·2

Daraus sieht man, daß das Cinchonidin in seinen Salzen ein größeres Drehungsvermögen hat, als in reinem Zustand. Mit Säureüberschüssen verhält es sich wie die drei übrigen Alkaloïde. Das eigenthümliche Verhalten der vier Chinaalkaloïde gegen Säureüberschüsse bringt Oudemans in Verbindung mit ihrer leichten Zersetzbarkeit durch Wasser, die vermuthlich in geringem Maaße jedesmal eintrete, wenn ein saures Salz in Wasser gelöst werde. Nur durch weiteren Zusatz von Säure werde diese Zersetzung verhindert und ermöglicht, daß die ganze Quantität des Alkaloïds als saures Salz vorhanden sei, in welchem das spec. Drehungsvermögen ein Maximum habe. Dieser Punkt werde aber um so eher erreicht, je kräftiger die Säure sei, d. h. je begieriger sie sich mit dem Alkaloïd verbinde. — Die Resultate Oudemans' stimmen, wo sie vergleichbar sind, mit denen O. Hesse's (S. 778 bis 781) meist gut überein, und Abweichungen lassen sich großentheils dadurch erklären, daß der letztere Beobachter nicht ganz wasserfreien Alkohol als Lösungsmittel verwandt hat. Bei gehöriger Rücksicht auf alle von Oudemans aufgefundenen Einflüsse, denen das spec. Drehungsvermögen unterworfen ist, läßt sich die optische Untersuchung als Hilfsmittel zur quantitativen Analyse von Mischungen der Alkaloïde entgegen Hesse's Meinung, wirksam verwerthen, wie Oudemans an vielen Beispielen nachweist.

Lichtbrechung und Dispersion.

Brechung des Lichts. Geht ein Lichtstrahl aus einem Medium in ein anderes über, so wird er von seiner früheren Richtung abgelenkt. Der Winkel, welchen der in das zweite Medium eindringende Theil des Lichtstrahls mit der Verlängerung seiner früheren Richtung bildet, oder die Ablenkung des Strahls durch Brechung, ist sowohl von der Natur

der beiden Medien als auch von der Farbe des Lichts abhängig, so daß ein aus mehreren Farben gemischter Lichtstrahl durch Brechung in seine Elementarfarben zerlegt wird. (Vergl. auch weiter unten unter „Spectralerscheinungen"). Für den Uebergang von einfarbigem Licht aus Luft in eine bestimmte Flüssigkeit ist das Verhältniß zwischen dem Sinus des Einfallwinkels und dem Sinus des Brechungswinkels constant, unabhängig von der Größe des Einfallwinkels: $\frac{\sin i}{\sin \beta} = n$. Dieses Verhältniß n ändert sich mit der Natur der Flüssigkeit und ist demnach als eine charakteristische Eigenschaft derselben anzusehen, welche man ihren *Brechungsexponenten* oder *Brechungsindex* nennt. Auch die festen und die gasförmigen Körper haben bestimmte Brechungsexponenten. Den um die Einheit verringerten Brechungsindex bezeichnen J. H. GLADSTONE und T. P. DALE (*Lond. R. Soc. Proc.* 12, 448; *J. B.* 1863, 98) als *Brechungsvermögen* $n-1$, und das Product des letzteren in das Volum V oder den damit gleichbedeutenden Quotienten durch die Dichte d als *specifisches Brechungsvermögen* $(n-1)\,V$ oder $\frac{n-1}{d}$. LANDOLT (*Pogg.* 122, 145; *J. B.* 1864, 102) hat diese Bezeichnungsweise adoptirt und das Product aus dem specifischen Brechungsvermögen und dem Atomgewicht P als *molekulares Brechungsvermögen* oder als *Refractionsäquivalent* $P\left(\frac{n-1}{d}\right)$ bezeichnet. Die Differenz zwischen dem Refractionsäquivalent der Linie H und dem der Linie A nennt man nach DALE und GLADSTONE (*Rep.* 36. *Brit. Assoc., Notices and Abstracts* 10; *J. B.* 1867, 99) das *Dispersionsäquivalent* = $P\left(\frac{n_H - n_A}{d}\right)$. — Nach der vorher üblichen Ausdrucksweise bezeichnet $n-1$, für den mittleren gelben Strahl bestimmt, die ablenkende Wirkung einer Substanz; n^2-1 die brechende Kraft oder das Brechungsvermögen und $\frac{n^2-1}{d}$ das specifische Brechungsvermögen.

Aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial und aus eigenen Bestimmungen sind die *Refractionsäquivalente von unzerlegten Stoffen* berechnet worden von A. SCHRAUF (*Wien. Akad. Ber.*, 2. Abth., 52, 176; *J. B.* 1865, 84). Derselbe geht aus von der NEWTON'schen Formel für das Brechungsvermögen $m = \frac{n^2-1}{d}$, in welcher n den Brechungsexponenten bezeichnet, und von der CAUCHY'schen Formel $n = A + \frac{B}{\lambda^2}$, in welcher A den Refractions- und B den Dispersionscoëfficienten bezeichnet, und wendet für das Refractionsvermögen M die Formel $M = \frac{A^2-1}{d}$ an. Das Product des Atomgewichtes P in das Refractionsvermögen M ist das Refractionsäquivalent $\mathfrak{M}$. Das Refractionsäquivalent einer Verbindung ist gleich der Summe der Refractionsäquivalente der Bestandtheile. In der folgenden Zusammenstellung der Resultate bezeichnet P das Atomgewicht; $\mathfrak{M}$ das Refractionsäquivalent für rothes Licht, und zwar entweder für den dampf- oder gasförmigen Zustand (g), oder für den festen und flüssigen (f), oder endlich für den metallischen (m); unter [$\mathfrak{M}$] sind diejenigen reducirten Refractionsäquivalente aufgeführt, welche sich ergeben, wenn das Refractionsäquivalent des Wasserstoffs (= 0·00405) als Einheit gesetzt wird.

		P		𝔐	[𝔐]			P		𝔐	[𝔐]
Aluminium	Al =	27·4	f	0·023404	5·79	Phosphor	P =	31	g	0·019406	4·81
Antimon	Sb	120	m	0·30540	75·59				f	0·075547	18·70
Arsen	As	75	g	0·016350	4·05	Quecksilber	H	200	g	0·034800	7·87
			f	0·048755	12·07				c	0·03620	8·96
Baryum	Ba	137	f	0·04628	11·38				f	0·07598	18·81
Beryllium	Be	9·4	f	0·01620	4·01				m	0·39740	98·38
Blei	Pb	208	f	0·10916	27·02	Sauerstoff	O	16	g	0·007824	1·97
			m	0·358	88·60	Schwefel	S	32	g	0·015764	3·94
Bor	B	22	f	0·03710	9·18				f	0·064084	16·13
Brom	Br	80	f	0·043461	10·76	Selen	Se	79·5	m	0·12046	29·81
Calcium	Ca	40	f	0·02726	6·65	Silber	Ag	108	f	0·03668	9·08
Cadmium	Cd	112	f	0·04690	11·61				m	0·13631	33·75
Chlor	Cl	35·5	g	0·022258	5·51	Silicium	Si	28	f	0·03524	8·73
Eisen	Fe	56	m	0·13558	33·56				m	0·13097	32·45
Fluor	Fl	19	f	0·00600	1·45	Stickstoff	N	14	g	0·008428	2·09
Jod	J	127	f	0·76927	19·05	Strontium	Sr	87·6	f	0·03609	8·93
Kalium	K	39·2	f	0·019083	4·73	Titan	Ti	56	f	0·12782	31·67
Kohlenstoff	C	12	f	0·021720	5·01	Wasserstoff	H	1	g	0·00405	1·00
Kupfer	Cu	63·4	f	0·03876	9·60	Wismuth	Bi	210	f	0·10880	26·90
			m	0·07205	17·83				m	0·32647	80·82
Lithium	Li	7	f	0·01356	3·36	Wolfram	W	184	f	0·10766	26·66
Magnesium	Mg	24	f	0·03125	7·74	Zink	Zn	65·2	f	0·02950	7·23
Molybdän	Mo	96	f	0·19690	48·73				m	0·08510	21·01
Natrium	Na	22	f	0·014122	3·68	Zinn	Sn	118	f	0·078516	19·70
						Zirkon	Zn	44·8	f	0·07702	19·01

Folgende Tabelle enthält die *Brechungsindices für die Wasserstofflinie α*, welche mit der Fraunhofer'schen Linie *C* zusammenfällt, nach Bestimmungen von A. Haagen (*Pogg.* **131,** 117; *J. B.* 1867, 100):

	Formel	P	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$P\frac{n_\alpha - 1}{d}$
Vierf. Chlorkohlenstoff . . .	CCl^4	154	0·2871	44·21
Chloroform	$CHCl^3$	119·5	0·2974	35·54
Aethylenchlorür	$C^2H^4Cl^2$	99	0·3519	34·84
Bromäthyl	C^2H^5Br	109	0·2886	31·46
Bromamyl	$C^5H^{11}Br$	151	0·3641	54·98
Aethylenbromür	$C^2H^4Br^2$	108	0·2446	45·98
Jodmethyl	CH^3J	142	0·2316	32·89
Jodäthyl	C^2H^5J	156	0·2626	40·96
Jodamyl	$C^5H^{11}J$	198	0·3306	65·46
Schwefelkohlenstoff	CS^2	76	0·4876	37·06
Schwefelchlorür	S^2Cl^2	135	0·3825	51·64
Phosphorchlorür	PCl^3	137·5	0·3222	44·30
Arsenchlorür	$AsCl^3$	181·5	0·2732	49·59
Antimonchlorid	$SbCl^5$	299·5	0·2491	74·61
Zinnchlorid	$SnCl^4$	260	0·2271	59·05
Siliciumchlorid	$SiCl^4$	170	0·2768	47·06
Chlornatrium	$NaCl$	58·5	0·2509	14·68

Hieraus ergeben sich die *Refractionsäquivalente* und *spec. Brechungsvermögen* für folgende 13 *Elemente:*

Elemente.	P	$\frac{n_a-1}{d}$	$P\frac{n_a-1}{d}$
Wasserstoff	1	1·3006	1·30
Chlor	35·5	0·2758	9·79
Brom	80	0·1918	15·34
Jod	127	0·1958	24·87
Sauerstoff	16	0·1875	3·00
Schwefel	32	0·5009	16·03
Phosphor	31	0·4816	14·93
Arsen	75	0·2696	20·22
Antimon	122	0·2103	25·66
Kohlenstoff	12	0·4167	5·00
Silicium	28	0·2821	7·90
Zinn	118	0·1686	19·89
Natrium	23	0·2126	4·89.

Brechung und Dispersion des Selens. Das Dispersionsvermögen der Strahlen A bis C, also die Größe $\frac{n_C-n_A}{n_A-1}$ ist 6½-mal, n_C-n_A selbst 14-mal größer als beim Schwefelkohlenstoff. Brechungsindices folgender FRAUNHOFER'schen Linien:

	A	a	B	C	c	D
$n =$	2·654	2·692	2·730	2·787	2·857	2·98.

Die vier ersten Zahlen sind sehr genau (bis auf wenigstens 5 Einheiten der dritten Decimale), die beiden letzten weniger, da über die Linie D hinaus kein Licht mehr durch eine Selenschicht von 0·003 mm dringt. J. L. SIRKS (*Pogg.* **143**, 429; *J. B.* 1871, 151).

J. H. GLADSTONE (*Rep.* 36. *Brit. Assoc., Notices and Abstracts* 37; *J. B.* 1867, 99) fand:

	Chlor.	Brom.	Jod.
Refractionsäquivalent $\left(\frac{n-1}{d}\right)P$	9·8	15·5	24·2
Dispersionsäquivalent $\left(\frac{n_H-n_A}{d}\right)P$	0·5	1·3	2·6.

Die *Brechung chemischer Verbindungen* hat J. H. GLADSTONE (*Lond. R. Soc. Proc.* **16**, 439; **18**, 49; *J. B.* 1868, 118; 1869, 172) untersucht, um dadurch zur Bestimmung der *Refractionsäquivalente der Metalle* und der *Elemente* überhaupt zu gelangen. Da sich die Brechungsindices der Metalle wegen der Undurchsichtigkeit derselben nicht unmittelbar bestimmen lassen, so wurde ein Aequivalent eines Salzes in n Aequivalenten Wasser gelöst, Brechungsindex und Dichte der Lösung bestimmt, daraus das Refractionsäquivalent berechnet und von diesem das n-fache Refractionsäquivalent des Wassers für die Linie A des Sonnenspectrums abgezählt; es blieb dann das Refractionsäquivalent des gelösten Salzes.

Daß dieses die von der chemischen Verbindung auf das Licht ausgeübte Wirkung darstellt, findet seine Stütze in folgenden Erwägungen: 1) In den wenigen Fällen, in welchen man, wie bei Natriumchlorid und Zucker, das Refractionsäquivalent sowohl für den festen als für den gelösten Zustand bestimmen konnte, wurde es als das nämliche gefunden. 2) Lösungen verschiedener organischer Substanzen, wie der Ameisen-

und der Citronensäure, ergeben das theoretische Aequivalent dieser Substanzen. 3) Das Refractionsäquivalent eines Salzes scheint dasselbe zu sein sowohl in wässeriger wie in alkoholischer Lösung. 4) Das Refractionsäquivalent eines Salzes in Lösung bleibt unverändert bei Aenderung der Menge des Lösungswassers. 5) Die für die gelösten Salze berechneten Zahlen zeigen solche Beziehungen, daß man sie als abhängig betrachten muß einerseits von dem Metall und andererseits von der mit diesem verbundenen Substanz. Von der dieß nachweisenden langen Reihe von Versuchsergebnissen sind diejenigen für die Salze des Kaliums und Natriums und für die entsprechenden Wasserstoffverbindungen aufgeführt.

Gelöste Verbindungen	Allgemeine Formel.	Refractionsäquivalente. Kaliumverbindung.	Natriumverbindung.	Wasserstoffverbindung.	Unterschied zwischen Kalium- und Natriumverbindung.	Unterschied zwischen Kalium- und Wasserstoffverbindung.
Chloride	MCl	18·44	15·11	14·44	3·3	4·0
Bromide	MBr	25·34	21·70	20·68	3·6	4·7
Jodide	MJ	35·33	31·59	31·17	3·7	4·2
Cyanide	MNC	17·12	—	—	—	—
Sulfocyanide	MSNC	33·40	—	—	—	—
Nitrate	MNO^3	21·80	18·66	17·24	3·1	4·5
Metaphosphate	MPO^3	—	19·48	18·68	—	—
Hydrate	MHO	12·82	9·21	5·95	3·6	6·8
Alkoholate	MC^2H^5O	27·68	24·28	20·89	3·4	6·8
Formiate	$MCHO^2$	19·93	16·03	13·40	3·9	6·5
Acetate	$MC^2H^3O^2$	27·65	24·05	21·20	3·6	6·5
Tartrate	$M^2C^4H^4O^6$	57·60	50·39	45·18	3·6	6·2
Carbonate	M^2CO^3	34·93	28·55	—	3·2	—
Sulfate	M^2SO^4	30·55	26·20	22·45	2·2	4·1
Dichromate	$M^2Cr^2O^7$	79·9	72·9	—	3·5	—
Hypophosphite	MPH^2O^2	26·94	20·93	—	3·0	—

Da die Refractionsäquivalente der Natriumverbindungen stets um eine zwischen 3.0 und 3·9 schwankende Zahl geringer sind als diejenigen der entsprechenden Kaliumverbindungen, so ist der Schluß gestattet, daß der elektronegative Bestandtheil dieselbe Wirkung auf das Licht hat, mit welchem Metall er auch vereinigt ist, und daß das Refractionsäquivalent des Kaliums dasjenige des Natriums um ungefähr 3·4 übertrifft. Zieht man von dem Refractionsäquivalent der Kaliumsalze die schon bekannten (siehe oben) Refractionsäquivalente der übrigen Bestandtheile ab, so erhält man im Mittel als Refractionsäquivalent des Kaliums die Zahl 8·0 und mithin als dasjenige des Natriums 8·0 — 3·4 = 4·6. Während dem Wasserstoff in organischen Verbindungen und im Wasser das Refractionsäquivalent 1·3 zugeschrieben wird, deutet die letzte Verticalreihe für Wasserstoff in Mineralsäuren auf die Zahl 3·7. — Nach Untersuchung von zwei oder mehreren Salzen eines jeden Metalls wurden die in nachstehende Tabelle der Refractionsäquivalente der Elemente enthaltenen Werthe abgeleitet. Für einige Elemente deuten die erhaltenen Werthe auf die nämliche Zahl innerhalb der wahrscheinlichen Versuchsfehler hin, dagegen in anderen Fällen auf verschiedene Refractionsäquivalente. So hat das Eisen einen bestimmten Werth in seinen Oxydulsalzen und einen anderen in seinen Oxydsalzen; die höher oxydirten Verbindungen des Schwefels, Phosphors, Arsens und Stickstoffs geben Zahlen, welche von denjenigen der einfacheren Verbindungen verschieden sind. Analoge Elemente zeigen nahezu dasselbe Brechungsvermögen, wie Brom und

Jod, Arsen und Antimon, Kalium und Natrium, Mangan und Eisen, Nickel und Kobalt.

Element.	Atom-Gewicht.	Refractionsäquivalent.	Specifisches Brechungsvermögen.
Aluminium	27·4	8·4	0·307
Antimon	122	24·5 ?	0·201 ?
Arsen	75	15·4 (andere Werthe?)	0·205
Baryum	137	15·8	0·115
Bor	11	4·0	0·364
Brom	80	15·3 in gelösten Salzen 16·9	0·191 oder 0·211
Cadmium	112	13·6	0·121
Cäsium	133	13·7 ?	0·103?
Calcium	40	10·4	0·260
Kohlenstoff	12	5·0	0·417
Cerium	92	13·6 ?	0·148?
Chlor	35·5	9·9 in gelösten Salzen 10·7	0·279 oder 0·301
Chrom	52·3	15·9 in Chromaten 23 ?	0·305 oder 0·441 ?
Kobalt	58·8	10·8	0·184
Kupfer	63·4	11·6	0·183
Didym	96	12·8 ?	0·133?
Fluor	19	1·4 ?	0·073 ?
Gold	197	24·0 ?	0·122?
Wasserstoff	1	1·3 in Wasserstoffsäuren 3·5	1·3 oder 3·5
Jod	127	24·5 in gelösten Salzen 27·2	0·193 oder 0·214
Eisen	56	12·0 in Eisenoxydsalzen 20·1	0·214 oder 0·359
Blei	207	24·8	0·120
Lithium	7	3·8	0·543
Magnesium	24	7·0	0·292
Mangan	55	12·2 im Permanganat 26·2 ?	0·222 oder 0·476 ?
Quecksilber	200	20·2 ?	0·101 ?
Nickel	58·8	10·4	0·177
Stickstoff	14	4·1 in hohen Oxyden 5·3	0·293 oder 0·379
Sauerstoff	16	2·9	0·181
Palladium	106·5	22·4 ?	0·210?
Phosphor	31	18·3 (andere Werthe ?)	0·590
Platin	197·4	26·0	0·132
Kalium	39·1	8·1	0·207
Rhodium	104·4	24·2 ?	0·232?
Rubidium	85·4	14·0	0·164
Silicium	28	7·5 ? in Silicaten 6·8	0·268? oder 0·243
Silber	108	15·7 ?	0·145?
Natrium	23	4·8	0·209
Strontium	87·5	13·6	0·155
Schwefel	32	16·0 (andere Werthe)	0·500
Thallium	204	21·6 ?	0·106 ?
Zinn	118	19·2 ?	0·163 ?
Titan	50	25·5 ?	0·510?
Vanadium	51·2	25·3 ?	0·494?
Zink	65·2	10·2	0·156
Zirkonium	89·6	21·0 ?	0·234 ?

Die mit ? bezeichneten Werthe sind entweder nur aus einer Verbindung abgeleitet, oder die verschiedenen Bestimmungen sind nicht nahe übereinstimmend.

Die unter Zugrundelegung der vorstehenden Refractionsäquivalente der Elemente berechneten Refractionsäquivalente stimmen mit den von

J. H. GLADSTONE (*Chem. Soc. J.* [2] 8, 101, 147; *J. B.* 1870, 166) neu beobachteten nahe überein für die Kohlenstoffverbindungen der nachstehenden Tabelle; aber Ausnahmen bestehen in den aromatischen Kohlenwasserstoffen und ihren Abkömmlingen, zwei Gruppen von stickstoffhaltigen Basen, Naphtalin und einigen oxydirten ätherischen Oelen. GLADSTONE ist geneigt zu glauben, daß der *Phenylkern* C^6H^5 als abgeschlossenes Ganzes einen hervorragenden Einfluß auf die Lichtstrahlen hat, welcher bei der Vertretung des Wasserstoffs durch Chlor, Stickstoffoxyd, Sauerstoff und Schwefel nicht zerstört wird. Die Abweichungen vom normalen Refractionsäquivalent zeigen eine von der Zusammensetzung abhängige Gesetzmäßigkeit, welche GLADSTONE für die typischen Kohlenwasserstoffe folgendermaßen zusammenstellt:

Kohlenwasserstoffe.	Typische Formel.	Refractionsäquivalent.
Paraffine	C_nH_{2n+2}	Normal
Olefine	C_nH_{2n}	„
Terpene	C_nH_{2n-4}	„ + 3
Aromatische Verbindungen	C_nH_{2n-6}	„ + 6
Naphtalin	C_nH_{2n-12}	„ + 14
Anthracene	C_nH_{2n-18}	„ + 17.

Aehnliche Verhältnisse zeigt eine Reihe von oxydirten Verbindungen, die sich auch nur durch den Wasserstoffgehalt unterscheiden:

Substanz.	Formel.	Refractionsäquivalent.
Pfeffermünzcampher	$C^{10}H^{20}O$	Normal
Cajeputdihydrat	$C^{10}H^{18}O$	„
Wermuthöl	$C^{10}H^{16}O$	„ + 1
Carvol	$C^{10}H^{14}O$	„ + 6
Anethol	$C^{10}H^{12}O$	„ + 13.

(Siehe Tabelle Pag. 789.)

Umfassende Untersuchungen über den Einfluß der *chemischen Zusammensetzung* auf die *Fortpflanzung des Lichtes* in flüssigen (Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden) Substanzen sind veröffentlicht worden von LANDOLT (*Pogg.* **122**, 545; **123**, 595; *J. B.* 1864, 101). Es wurden die Indices einer großen Zahl von Verbindungen bestimmt für die drei Linien α, β, γ im Spectrum des Wasserstoffs, von welchen sich α nach wiederholter genauer Untersuchung mit der FRAUNHOFER'schen Linie C zusammenfallend ergeben hat; ihre Wellenlänge λ_α ist folglich $= 6{\cdot}564$ des Hunderttausendtel des Centimeters. Die folgende Zusammenstellung der Resultate LANDOLT's, in welcher auch die früher (*Pogg.* **117**, 353; *J. B.* 1862, 23) gegebenen Werthe für die fetten Säuren nochmals angeführt sind, enthält: den Siedepunkt S und die Dichte d der Substanzen, letztere für 20° und auf Wasser von derselben Temperatur als Einheit bezogen; die Brechungsindices μ_α, μ_β, μ_γ bei 20° und in den darunter stehenden Zahlen die mittleren Werthe, um welche die Indices sich für eine Erhöhung der Temperatur um 1° verkleinern oder im umgekehrten Fall vergrößern; das auf die rothe Wasserstofflinie bezogene specifische Brechungsvermögen $\frac{\mu_\alpha - 1}{d}$ und das Refractionsäquivalent $P\left[\frac{\mu_\alpha - 1}{d}\right]$.

(Siehe Tabelle Pag. 790.)

Substanz.		Aequivalente des Lösungsmittels.	Spec. Gew.	Temp. Cels.	Brechungsindices.		
					A	D	H
Terpentinölhydrat	$C^{10}H^{16}(H^2O)^3$		0·819	9°	1·3690	1·3732	1·3846
Campher	$C^{10}H^{16}O$	63·58 Alkohol	0·866	8.5°	1·4022	1·4067	1·4205
Cajeputöldihydrat	$C^{10}H^{18}O$	4·54 desgl.	0·916	20°	1·4532	1·4583	1·4745
Wermuthöl	$C^{10}H^{16}O$		0·927	20°	1·4543	1·4598	1·4786
Zucker	$C^{12}H^{22}O^{11}$		1·340	7°	1·4588	1·4637	1·4771
Kaliumsuccinat	$C^4K^2H^4O^4$	9·10 Wasser	1·093	9°	1·3517	1·3563	1·3679
Harnstoff	CN^2H^4O	71·50 Wasser + 0·28 Alkohol	1·088	25·5°	1·3762	1·3815	1·3952
Acetylchlorid	C^2H^3ClO	7·00 Wasser	1·159		1·3992	1·4042	1·4213
Chlorpikrin	CNO^2Cl^3		1·678	9°	1·4616	1·4679	1·4876
Camphenhydrochlorat	$C^{10}H^{17}Cl$	37·92 Alkohol	0·823	9°	1·3713	1·3757	1·3876
Jodoform	CHJ^3	38·54 Aether	0·820	9°	1·3671	1·3716	
Ammoniumsulfocarbonat	$CS^3(NH^4)^2$	35·47 Wasser	1·065		1·3918	1·3988	
Ammoniumsulfocarbamat	$CS^2N^2H^6$	18·71 desgl.	1·091	10°	1·4171	1·4254	
Kaliumxanthat	$KC^3S^2H^5O$	24·34 "	1·106	4°	1·3891	1·3961	
Kaliumchlorat		126·75 "	1·032	17°	1·3334	1·3376	1·3483
Kaliumbromat		193·49 "	1·035	17°	1·3341	1·3382	1·3491
Metaphosphorsäure	PHO^3	8·23 "	1·270	20·5°	1·3718	1·3764	1·3879
Phosphorsäure	PH^3O^4	13·30 "	1·180	7·5°	1·3584	1·3630	1·3746
Benzol (Mittel aus drei Bestimgn.)	C^6H^6		0·884	9°	1·4953	1·5050	1·5387
Cymol	$C^{10}H^{14}$		0·872	11	1·4801	1·4877	1·5130
Nitrobenzol (Mittel a. zwei Best.)	$C^6H^5NO^2$		1·192	7·5	1·5432	1·5564	
Phenylsulfid	$(C^6H^5)^2S$		1·126	8	1·6244	1·6398	1·6942
Kaliumsulfophenylat	$C^6H^5KSO^4$	11·36 Wasser	1·092	11	1·3587	1·3638	1·3767
Chlorhydranil	$C^6H^2O^2Cl^4$	23·74 Aether	0·802	12·5		1·3775	
Benzoësäure	$C^7H^6O^2$	11·14 Alkohol	0·859	7	1·3913	1·3962	1·4116
Dieselbe	"	17·44 "	0·838	8·5	1·3806	1·3850	1·3993
Kaliumbenzoat	$C^7H^5KO^2$	22·90 Wasser + 0·06 K^2O	1·139	6	1·3917	1·3974	1·4149
Dasselbe	"	38·24 Wasser + 0·09 K^2O	1·091	6	1·3705	1·3757	1·3904
Benzoylchlorid	C^7H^5ClO		1·228	10	1·5438	1·5568	1·6012
Cinnamylwasserstoff	C^9H^8O		1·059	11	1·6045	1·6253	
Naphtalin	$C^{10}H^8$	7·95 Aether	0·789	6	1·3950	1·4005	1·4189
Anethol	$C^{10}H^{12}O$		0·9877		1·5430		1·6129
Thymol	$C^{10}H^{14}O$	18·39 Alkohol	0·832	8	1·3845	1·3890	1·4031
Myristicol	$C^{10}H^{14}O$		0·9446		1·4848		1·5160

	S	d	μ_α	μ_β	μ_γ	$\frac{\mu_\alpha - 1}{d}$	$P\left(\frac{\mu_\alpha - 1}{d}\right)$
Ameisensäure $CH^{2}O^{2}$	100°	1·2211	1·36927 0·000395	1·37643 0·00040	1·38041 0·000433	0·3024	13·91
Essigsäure $C^{2}H^{4}O^{2}$	118°	1·0514	1·36985 0·000418	1·37648 0·000408	1·38017 0·00043	0·3518	21·11
Propionsäure $C^{3}H^{6}O^{2}$	140°	0·9963	1·38460 0·000399	1·39129 0·000402	1·39513 0·000402	0·3860	28·57
Buttersäure $C^{4}H^{8}O^{2}$	162°	0·9610	1·39554 0·000412	1·40246 0·000419	1·40649 0·000429	0·4116	36·22
Valeriansäure $C^{5}H^{10}O^{2}$	174°	0·9313	1·40220 0·000406	1·40931 0·000420	1·41349 0·000423	0·4319	44·05
Capronsäure $C^{6}H^{12}O^{2}$	199°	0·9252	1·41164 0·000396	1·41900 0·000409	1·42323 0·000413	0·4449	51·61
Oenanthylsäure $C^{7}H^{14}O^{2}$	219°	0·9175	1·41923 0·000391	1·42663 0·000411	1·43106 0·000410	0·4569	59·40
Methylalkohol $CH^{4}O$	66°	0·7964	1·32789 0·00038	1·33320 0·00040	1·33621 0·00040	0·4117	13·17
Aethylalkohol $C^{2}H^{6}O$	78·7°	0·8011	1·36054 0·00040	1·36665 0·00041	1·36997 0·00041	0·4501	20·70
Propylalkohol $C^{3}H^{8}O$	88°-92°	0·8042	1·37938 —	1·38581 —	1·38932 —	0·4717	28·30
Butylalkohol $C^{4}H^{10}O$	106°-108°	0·8074	1·39395 0·00039	1·40069 0·00041	1·40447 0·00041	0·4879	36·11
Amylalkohol $C^{5}H^{12}O$	131·8°	0·8135	1·40573 0·00039	1·41278 0·00040	1·41689 0·00042	0·4987	43·89
Essigs. Methyl $C^{3}H^{6}O^{2}$	56°-57°	0·9053	1·35915 0·00052	1·36539 0·00052	1·36893 0·00053	0·3967	29·36
Ameisens. Aethyl $C^{3}H^{6}O^{2}$	54°-54·5°	0·9078	1·35800 0·00053	1·36420 0·00055	1·36782 0·00057	0·3944	29·18
Essigs. Aethyl $C^{4}H^{8}O^{2}$	76·91°-77·4°	0·9021	1·37068 0·00050	1·37709 0·00052	1·38067 0·00054	0·4109	36·16
Butters. Methyl $C^{5}H^{10}O^{2}$	—	0·8976	1·38693 0·00049	1·39359 0·00051	1·39742 0·00052	0·4311	43·97
Valerians. Methyl $C^{6}H^{12}O^{2}$	116·6°-117·6°	0·8809	1·39272 0·00046	1·39969 0·00047	1·40370 0·00048	0·4458	51·71
Butters. Aethyl $C^{6}H^{12}O^{2}$	114·1°	0·8906	1·39404 0·00048	1·40073 0·00049	1·40460 0·00050	0·4424	51·32
Ameisens. Amyl $C^{6}H^{12}O^{2}$	118°	0·8816	1·39592 0·00048	1·40269 0·00050	1·40689 0·00051	0·4491	52·09
Valerians. Aethyl $C^{7}H^{14}O^{2}$	133·6°-134·6°	0·8674	1·39500 0·00047	1·40187 0·00048	1·40583 0·00049	0·4554	59·20
Essigs. Amyl $C^{7}H^{14}O^{2}$	133°-134°	0·8574	1·40168 0·00043	1·40876 0·00043	1·41271 0·00044	0·4685	60·90
Valerians. Amyl $C^{10}H^{20}O^{2}$	—	0·8581	1·40978 —	1·41712 —	1·42124 —	0·4775	82·14
Aldehyd $C^{2}H^{4}O$	20·8°	0·7810	1·32975 0·000580	1·33588 0·000612	1·33937 0·000618	0·4222	18·58
Valeral $C^{5}H^{10}O$	92·9°-93·4	0·7995	1·38614 0·00047	1·39336 0·00050	1·39729 0·00052	0·4830	41·54
Aceton $C^{3}H^{6}O$	56·5°	0·7931	1·35715 0·00052	1·36392 0·00054	1·36780 0·00055	0·4503	26·12

	S	d	μ_α	μ_α	μ_γ	$\frac{\mu_\alpha - 1}{d}$	$P\left(\frac{\mu_\alpha - 1}{d}\right)$
Aethyläther $C^4H^{10}O$	34·8⁰	0·7166	1·35112 9·00058	1·35720 0·00059	1·36071 0·00059	0·4900	36·26
Essigs. Anhydrid	139·5⁰	1·0836	1·38832 0·00046	1·39525 0·00047	1·39927 0·00049	0·3584	36·56
Aethylenalkohol $C^2H^6O^2$	—	1·1092	1·42530 0·00028	1·43251 0·00032	1·43662 0·00037	0·3834	23·77
2fach-essigs. Aethylen $C^6H^{10}O^4$	—	1·1583	1·41932 —	1·42681 —	1·43120	0·3620	52·85
Glycerin $C^3H^8O^3$	—	1·2615	1·47063 0·00020	1·47845 0·00022	1·48281 0·00024	0·3731	34·32
Milchsäure $C^3H^6O^3$	—	1·2427	1·43915 0·00037	1·44686 0·00038	1·45135 0·00038	0·3534	31·81
Phenylsäure C^6H^6O	188⁰-190⁰	1·0722	1·54447 0·00042	1·56357 0·00044	1·57555 0·00047	0·5078	47·73
Bittermandelöl C^7H^6O	176·6⁰-177⁰	1·0474	1·53914 0·00050	1·56235 0·00051	1·57749 0·00054	0·5147	54·56
Salicylige Säure $C^7H^6O^2$	196⁰	1·1693	1·56467 0·00049	1·59600 0·00052	1·62008 0·00054	0·4829	58·91
Methylsalicylsäure $C^8H^8O^3$	221·1⁰-221⁰,4	1·1824	1·53019 0·00044	1·55212 0·00046	1·56718 0·00051	0·4484	68·16
Benzoës, Methyl $C^8H^8O^2$	198·4⁰-199⁰	1·0882	1·51158 0·00045	1·52890 0·00049	1·53989 0·00050	0·4701	63·94
Benzoës. Aethyl $C^9H^{10}O^2$	211·8⁰	1·0491	1·50104 0·00046	1·51715 0·00051	1·52749 0·00055	0·4776	71·64

Es ergeben sich aus diesen Beobachtungsdaten bezüglich der Abhängigkeit der *Brechungsverhältnisse* von der *Zusammensetzung* folgende Gesetzmäßigkeiten: 1) Metamere Substanzen haben im Allgemeinen sehr annähernd dasselbe spec. Brechungsvermögen und folglich auch dasselbe Refractionsäquivalent; die Gruppirung der Atome kann demnach bei denselben, wenn überhaupt, nur geringen Einfluß üben. Landolt hat die Thatsache, daß gleiche procentische Zusammensetzung wenigstens sehr annähernd gleiches spec. Brechungsvermögen bedingt, auch an Mischungen theils homologer, theils verschiedenartiger Verbindungen nachgewiesen, wie folgende Beispiele zeigen.

	d	μ_α	μ_β	μ_γ	$\frac{\mu_\alpha - 1}{d}$	$P\left(\frac{\nu - 1}{d}\right)$
1 Aeq. Essigsäure . .	1·0514	1·3699	1·3765	1·3802		
1 Aeq. Buttersäure . .	0.9610	1·3955	1·4025	1·4065		
Mischung	0·9930	1·3851	1·3918	1·3956	0·3878	28·69
Propionsäure	0·9963	1·3846	1·3913	1·3951	0·3860	28·57
3 Aeq. Methylalkohol .	0·7964	1·3279	1·3332	1·3362		
1 Aeq. Amylalkohol . .	0·8135	1·4057	1·4128	1·4169		
Mischung	0·8038	1·3640	1·3700	1·3735	0·4528	20·83
Aethylalkohol	0·8011	1·3605	1·3667	1·3700	0·4501	20·70
1 Aeq. Methylalkohol .	0·7964	1·3279	1·3332	1·3362		
1 Aeq. Essigsäure . .	1·0514	1·3699	1·3765	1·3802		
Mischung	0·9606	1·3594	1·3656	1·3692	0·3741	34·42
Glycerin	1·2615	1·4706	1·4785	1·4828	0·3731	34·32

2) Bei polymeren Substanzen nehmen Brechungsindices und Dichte für die Verbindung mit der doppelten Formel zu, während das spec. Brechungsvermögen sich etwas vermindert; die Refractionsäquivalente derselben stehen daher nicht genau in multiplem Verhältniß. 3) In den homologen Reihen nehmen die Brechungsindices bei den höheren Gliedern zu (in einzelnen Fällen findet das Umgekehrte statt: benzoës. Aethyl, $C^9H^{10}O^2$, hat einen kleineren Brechungsindex als benzoës. Methyl, $C^8H^8O^2$); auch das spec. Brechungsvermögen vergrößert sich mit dem Aufsteigen in der Reihe; die Unterschiede für $1CH^2$ werden jedoch um so kleiner, je größer der Kohlenstoffgehalt ist. Das Refractionsäquivalent steigt in allen Fällen für den Mehrgehalt an CH^2 um eine ziemlich gleiche Größe, im Mittel 7·60. 4) Wählt man statt CH^2 irgend eine andere Zusammensetzungsdifferenz, so ergeben sich gleichfalls bestimmte Unterschiede im Refractionsäquivalent, die aber nur für Verbindungen von denselben chemischen Beziehungen (wie diese durch die typischen Formeln ausgedrückt werden) dieselben bleiben; im andern Falle zeigen sich merkliche Abweichungen. 5) Bei dem Vergleich von Verbindungen, welche nur im Kohlenstoffgehalt von einander verschieden sind, zeigen sich Dichte und meistens auch die Brechungsindices für je 1 hinzutretendes Atom C vermindert; das spec. Brechungsvermögen erscheint zuweilen vermehrt, zuweilen vermindert, das Refractionsäquivalent nimmt dagegen bei jeder Gruppe um einen sehr nahe übereinstimmenden Werth zu. 6) Mit dem Hinzutritt von H^2 erhöhen sich Dichte, Brechungsindex, spec. Brechungsvermögen und Refractionsäquivalent. 7) Mit dem Hinzutritt von O wird das spec. Brechungsvermögen vermindert, Dichte, Brechungsindices und Refractionsäquivalent aber vergrößert. Das letztere wird demnach überall durch ein Mehr von C oder H^2 oder O erhöht, aber je nachdem Verbindungen aus denselben oder aus verschiedenen Typen verglichen werden, um etwas abweichende Werthe, welche für C von 4·75 bis 5·43, für H von 1·06 bis 1·33, für O von 2·45 bis 3·24 schwanken. Die mittleren Refractionsäquivalente der in Verbindungen enthaltenen Elemente berechnet LANDOLT aus den bei den homologen fetten Alkoholen und Säuren beobachteten Unterschieden für C = 5·00, H = 1·30, O = 3·00. Er zeigt, wie sich aus diesen Zahlen das Refractionsäquivalent R einer kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltigen Verbindung nach der Formel $R = mr + m'r' + m''r''$ ableiten läßt, in welcher m m′ m″ die Zahl der elementaren Atome und r r′ r″ ihre Refractionsäquivalente bezeichnen. Der Brechungsindex n ergibt sich, wenn die Dichte D und das Atomgewicht P bekannt sind, aus der Formel $n = 1 + \frac{R}{P} D$.

Wenn überhaupt eine allgemeine *Beziehung zwischen Brechungsexponenten und Körperdichte* derart besteht, daß die Aenderungen beider einander proportional sein sollen, so kann dieselbe nur bestehen für den von der Wellenlänge unabhängigen Theil des Brechungsexponenten, da die Brechungsexponenten selbst sich in verschiedener Weise ändern. Deßhalb hat A. WÜLLNER (*Pogg.* **133**, 1; *J. B.* 1868, 111) aus den von Ihm beobachteten Werthen *n* den von der Wellenlänge unabhängigen Theil

A berechnet nach der CAUCHY'schen Dispersionsformel $n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$ und von dieser, wo es ausreichte, nur die zwei ersten Glieder genommen. In folgender Tabelle sind nun die Gleichungen mitgetheilt, welche den Quotienten $\frac{A-1}{D}$ innerhalb der beobachteten Temperaturgrenzen darstellen, um zu prüfen, ob dieser Quotient allgemein constant ist oder nicht. Die Beobachtungstemperaturen gehen nur für den Schwefelkohlenstoff unter 12°, nämlich bis auf 7° herunter, bewegen sich meistens bis gegen 30° und erreichen nur bei conc. Chlorzinklösung 40°. Da die Dichtigkeit des Wassers auch innerhalb der angewandten Temperaturgrenzen sich nicht durch eine lineare Gleichung darstellen läßt, so ist auch der Werth des Quotienten nicht wie für die nachstehenden Körper darstellbar. Die nicht unbeträchtliche Abnahme desselben zeigen aber folgende Werthe, für welche die Dichtigkeiten nach KOPP (siehe S. 419 ff.) benutzt werden:

	$T =$	10°.	15°.	20°.	30°.
Wasser	$\frac{A-1}{D} =$	0·325156	0·324848	0·324635	0·322456

Substanzen.	$\frac{A-1}{D}$	D.
Glycerin a*)	0·35978 — 0·0000301 T	1·23454 — 0·000630 T
3·7 „ 1 Wasser . .	0·35187 — 0·0000290 T	1·18598 — 0·000557 T
1 „ 1 „ . .	0·34224 — 0·0000283 T	1·11500 — 0·000444 T
0·5 „ 1 „ . .	0·33651 — 0·0000275 T	1·07549 — 0·000365 T
Glycerin b**)	0·36325 — 0·0000310 T	1·25073 — 0·000635 T
4 „ 1 Alkohol . .	0·37955 — 0·0000337 T	1·14155 — 0·000660 T
2 „ 1 „ . .	0·39041 — 0·0000168 T	1·07420 — 0·000725 T
0·998 „ 1 „ . .	0·40425 — 0·0000223 T	0·99748 — 0·000750 T
0·4997 Glyc. 1 „ . .	0·41640 — 0·0000165 T	0·93710 — 0·000805 T
Alkohol . .	0·44396 — 0·0000082 T	0·81281 — 0·000850 T
Conc. Chlorzinklösung . .	0·25126 + 0·0000028 T	1·96816 — 0·001153 T
3·997 „ 1 Wasser	0·26579 — 0·0000003 T	1·68519 — 0·000992 T
1·996 „ 1 „	0·27670 — 0·0000079 T	1·52457 — 0·000882 T
0·9998 „ 1 „	0·28881 — 0·0000144 T	1·36623 — 0·000793 T
Schwefelkohlenstoff . .	0·46496 — 0·0000424 T	1·29366 — 0·001506 T
3·955 „ 1 Alkohol	0·45809 — 0·0000149 T	1·14913 — 0·001373 T
2·12836 „ 1 „	0·45461 — 0·0000049 T	1·08013 — 0·001294 T
1·03111 „ 1 „	0·45127 — 0·0000121 T	0·99533 — 0·001178 T
Alkohol . .	0·44405 — 0·0000147 T	0·81328 — 0·000850 T

*) Dieses Glycerin a war nicht wasserfrei, aber vollkommen wasserklar.

**) Glycerin b besaß einen geringeren Wassergehalt als das vorhergehende, war zähflüssig und schwach gelblich gefärbt.

Diese Zahlen liefern den deutlichsten Beweis, daß zwischen den Brechungsexponenten keine der bisher mehrfach angenommenen einfachen Beziehungen besteht. Die Brechungsexponenten nehmen im Allgemeinen mit steigender Temperatur rascher ab als die Dichtigkeiten, es kommen aber auch Fälle vor, wo die Abnahmen der Brechungsexponenten und Dichtigkeiten einander proportional sind, und solche, wo die Brechungsexponenten langsamer abnehmen als die Dichtigkeiten. Der Quotient $\frac{A-1}{D}$ zeigt sich entsprechend den Versuchen von DALE und GLADSTONE (S. 783), von LANDOLT (S. 783) und von KETTLER sehr annähernd, in manchen Fällen völlig constant; innerhalb eines Temperaturintervalls von

etwa 30° erstreckt sich die Veränderlichkeit im Allgemeinen nicht auf die dritte Decimale. Dagegen ist das Newton'sche Brechungsvermögen $\frac{A^2-1}{D}$ auch nicht annähernd constant zu setzen, wie sich unmittelbar daraus ergibt, daß $\frac{A^2-1}{D} = (A+1).\frac{A-1}{D}$. — Da also die Aenderungen der Brechungsexponenten und Dichten einander nicht strenge proportional sind, so folgt eigentlich schon, daß bei den Gemischen von Flüssigkeiten die Beziehungen, welche man, gestützt auf die Constanz eines der erwähnten Verhältnisse, zwischen den Brechungsexponenten der Bestandtheile und denen des Gemisches abgeleitet hat, nicht gültig sein können, daß also für Flüssigkeiten weder die Gleichung

$$\frac{A^2-1}{D} . P = \frac{a_1^2-1}{d_1} . p_1 + \frac{a_2^2-1}{d_2} p_2 + \ldots,$$

noch auch die derselben nachgebildete

$$\frac{A-1}{D} . P = \frac{a_1-1}{d_1} . p_1 + \frac{a_2-1}{d_2} . p_2 + \ldots,$$

worin A, a_1, a_2 die constanten Glieder der Dispersionsformel für das Gemische und die Bestandtheile, P, p_1, p_2 die Gewichte, D, d_1, d_2 die Dichtigkeiten bedeuten, strenge richtig sein kann. Da aber die Beziehung, auf welche letztere Gleichung gestützt ist, der Wahrheit sehr nahe kommt, so hat Wüllner die Werthe von A, welche sich aus letzterer Gleichung für die in obiger Tabelle verzeichneten Gemische ergeben, mit den aus der Beobachtung sich ableitenden noch näher verglichen. Wüllner kommt so zu dem Resultat, daß auch der Quotient $\frac{A-1}{D}$ nicht vollständig constant ist, weder wenn man die Dichtigkeit einer Flüssigkeit durch Erwärmung, noch auch wenn man sie durch Mischung mit einer anderen Flüssigkeit ändert. Nach beiden Vergleichungen sind aber die Abweichungen im Allgemeinen nur so gering, daß, wenn man bei Brechungsexponenten und Dichten nur 3 bis 4 Decimalen in Betracht zieht, der besagte Quotient als constant angesehen werden kann, weßhalb alle die Schlüsse, welche Landolt (S. 792) in seinen Untersuchungen auf die Constanz dieses Quotienten aufgebaut hat, ihre Gültigkeit behaupten.

Für mehrere Linien des durch directes Sonnenlicht hervorgebrachten Spectrums sind die *Brechungsquotienten* eines großen und klaren Stücks *Sylvin, Chlorkalium*, als Mittel zweier Beobachtungsreihen gegeben worden von G. Tschermak (*Wien. Akad. Ber.*, 2. Abth. 58, 144; *J. B.* 1868, 121):

B	C	D	E	E_b	F	G
1·48609	1·48727	1·49044	1·49463	1·49546	1·49846	1·50572.

Der Brechungsquotient und die Dispersion des Sylvin's sind kleiner als die entsprechenden, von Baden-Powell beobachteten, Constanten des Steinsalzes:

	Sylvin.	Steinsalz.
n_b =	1·48609	1·5403
n_g =	1·50572	1·5622.

Brechung und Dispersion in Jod-, Brom- und Chlorsilber, nach zwei verschiedenen Methoden bestimmt von W. Wernicke (*Pogg.* 142, 560; *J. B.* 1871, 151):

		Brechungsindex von C.	D.	F.	G.	Hγ.
Chlorsilber	1. Methode	—	2·071	2·101	2·135	—
	2. Methode	2·0462	2·0611	2·0958	—	2·1309
Jodsilber	1. Methode	—	2·202	2·267	2·409	—
	2. Methode	2·1531	2·1816	2·2787	2·405	—
Bromsilber	1. Methode	—	2·261	2·303	2·360	—
	2. Methode	2·2331	2·2533	2·3140	—	—

Die zweite Methode liefert für Jodsilber mindestens eben so genaue, für Chlor- und Bromsilber genauere Resultate als die erste.

Nach Descloizeaux (*J. B.* 1867, 44, ***) ist der Brechungsindex des gelben Lichts für den gewöhnlichen Strahl in einem hexagonalen *Krystall von Jodsilber* = 2·23; nach Fizeaux (*Compt. rend.* 52, 274; *Pogg.* 116, 486) im *amorphen Jodid* = 2·246.

Die *optischen Constanten* einiger Reihen *isomorpher Substanzen* sind untersucht worden von Haldor, Topsoe und C. Christiansen (K. Danske *Vidensk. Selskabs Skr.* 5. *Raekke* 9; ausführl. Ausz. *Pogg.* Ergänzungsbd. 6, 499; *J. B.* 1873, 138). Das Hauptergebniß der früheren Untersuchungen de Sénarmont's (*Ann. chim. phys.* [3] 33, 391; *Pogg.* 86, 35; *J. B.* 1851, 161), daß die optischen Eigenschaften sich ganz unabhängig von der Isomorphie verhalten, wird durch diese weit ausgedehntere Arbeit nicht geändert. In folgenden Tabellen sind die Resultate vollständig zusammengestellt. Es wurden überall die Brechungsindices der Fraunhofer'schen Linien *C*, *T* und *F* bestimmt. In der zweiten Tabelle bedeuten die dem Namen der Substanz nachfolgenden Buchstaben *H* = hexagonal, *T* = tetragonal. Der positive oder negative optische Charakter des Substanzen dieser Tabelle folgt aus dem Werthe von $\frac{\omega}{\varepsilon}$, dem Verhältniß des ordentlichen und außerordentlichen Brechungsexponenten eines senkrecht zur optischen Axe den Krystall durchlaufenden Strahls. Ist $\varepsilon > \omega$, also jenes Verhältniß kleiner als 1, so ist der Krystall positiv, ist $\varepsilon < \omega$, das Verhältniß also größer als 1, so ist er optisch negativ. Dieß Verhältniß bezieht sich immer auf die Linie *D*, nur in einem Falle, wo ein (*C*) beigesetzt ist, auf die Linie *C*. Die drei ersten Columnen enthalten die Brechungsindices, zuerst ω, darunter ε. In der dritten, die rhombischen zweiaxigen Krystalle enthaltenden Tabelle stehen für jede Substanz die drei Hauptbrechungsindices $\alpha < \beta < \gamma$ für Strahlen, die parallel den Axen der optischen Elasticität $a > b > c$ den Krystall durchlaufen. Unter optischer Orientirung wird die Ordnung verstanden, in der die Elasticitätsaxen den rechtwinkeligen krystallographischen Axen, *a*, *b*, *c* entsprechen. Das Zeichen $\pm$ für den optischen Charakter ist derjenigen Axe untergesetzt, die den spitzen Winkel der beiden optischen Axen halbirt. Bei den monoklinoëdrischen Krystallen der vierten Tabelle ist die Ebene der optischen Axen stets parallel mit der Symmetrieebene des Krystalls. Die optische Orientirung wird durch den Winkel angegeben, welchen die Halbirungslinie des Winkels der optischen Axen mit der Normale der Fläche bildet.

I. *Einfach brechende Krystalle:*

Chemische Zusammensetzung.	*C.*	*D.*	*F.*
KBr	1·5546	1·5593	1·5715
KJ	1·6584	1·6666	1·6871
AmJ	1·6938	1·7031	1·7269
$SiFl^4$, 2AmFl	1·3682	1·3696	1·3723
$SnCl^4$, 2KCl	1·6517	1·6574	1·6717
BaN^2O^6	1·5665	1·5711	1·5825
PbN^2O^6	1·7780	1·7820	1·8065
Al^2, $3SeO^4$, $K^2SeO^4 + 24H^2O$	1·4773	1·4801	1·4868
Fe^2, $3SO^4$, $K^2SO^4 + 24H^2O$	1·4783	1·4817	1·4893
Fe^2, $3SO^4$, $Am^2SO^4 + 24H^2O$	1·4821	1·4854	1·4934
Gemischter Alaun	1·4676	1·4708	1·4772.

II. *Einaxige Krystalle:*

Chemische Zusammensetzung.	Brechungsindexe *C.*	*D.*	*F.*	$\left(\frac{\omega}{\varepsilon}\right)_D$	Krystall-axe.
$CuFl^2$, $SiFl^4 + 6\ H^2O$ . . (H)	1·4074 1·4062	1·4092 1·4080	1·4138 1·4124	1·0009	0·5395
$NiFl^2$, $SiFl^4 + 6\ H^2O$ . . (H)	1·3876 1·4036	1·3910 1·4066	1·3950 1·4105	0·9889	0·5136

Chemische Zusammensetzung.	Brechungsindexe C.	D.	F.	$\left(\frac{\omega}{\varepsilon}\right)D.$	Krystall-axe.
$ZnFl^2, SiFl^4 + 6 H^2O$ . . (H)	1·3808 1·3938	1·3824 1·3956	1·3860 1·3992	0·9905	0·5173
$CoFl^2, SiFl^4 + 6 H^2O$ . . (H)	1·3817 1·3972			0·9889	0·5219
$MgFl^2, SiFl^4 + 6 H^2O$ . . (H)	1·3427 1·3587	1·3439 1·3602	1·3473 1·3634	0·9880	(*C*) 0·5174
$MnFl^2, SiFl^4 + 6 H^2O$ . . (H)	1·3552 1·3721	1·3570 1·3742	1·3605 1·3774	0·9875	0·5043
$MgCl^2, SnCl^4 + 6 H^2O$ . . (H)	1·5715 1·583	1·5885 1·597		0·9925	0·5083
KH^2PO^4 . . (T)	1·5064 1·4664	1·5095 1·4684	1·5154 1·4734	1·0280	0·6640
KH^2AsO^4 . . (T)	1·5632 1·5146	1·5632 1·5146	1·5762 1·5252	1·0325	0·6633
AmH^2PO^4 . . (T)	1·5212 1·4768	1·5246 1·4792	1·5314 1·4847	1·0307	0·7124
AmH^2AsO^4 . . (T)	1·5721 1·5186	1·5766 1·5217	1·5859 1·5296	1·0361	0·7096
$K^2S^2O^6$ . . (H)	1·4532 1·5119	1·4550 1·5153	1·4595 1·5239	1·9602	0·6446
$Rb^1S^2O^6$ . . (H)	1·4556 1·5041	1·4574 1·5078	1·4623 1·5167	0·9666	0·6307
$CaS^2O^6 + 4 H^2O$ . . (H)	1·5468	1·5496	1·5573		1·500
$SrS^2O^6 + 4 H^2O$ . . (H)	1·5266 1·5232	1·5296 1·5252	1·5371 1·5312	1·0029	1·5024
$PbS^2O^6 + 4 H^2O$ . . (H)	1·6295 1·6492	1·6351 1·6531	1·6481 1·6666	0·9891	1·4696
$NiSO^4 + 6 H^2O$ . . (T)	1·5078 1·4844	1·5109 1·4873	1·5173 1·4930	1·0159	1·9062
$NiSeO^4 + 6 H^2O$ . . (T)	1·5357 1·5089	1·5393 1·5125	1·5473 1·5196	1·0177	1·8364
$ZnSeO^4 + 6 H^2O$ . . (T)	1·5255 1·5004	1·5291 1·5039	1·5367 1·5108	1·0168	1·8949
$BeSO^4 + 4 H^2O$ . . (T)	1·4691 1·4374	1·4720 1·4395	1·4779 1·4450	1·0226	0·9461

III. Rhombische zweiaxige Krystalle.

Chemische Zusammensetzung.	Brechungsindexe. C.	D.	F.	Orientirung.	Winkel der optischen Axen.	Elasticitätsaxen.	Krystallaxen.
$Li^2S^2O^6 + 2\ H^2O$	1·5462 1·5763 1·5565	1·5487 1·5788 1·5602	1·5548 1·5887 1·5680	a c b +	AB = 78° 16′ (AB) = 159 49	1 : 0·9809 : 0·9934	1 : 0·9657 : 0·5779
$Ag^2S^2O^6 + 2\ H^2O$	1·6272 1·6601 1·6573		1·6404 1·6770 1·6748	a c b	AB_C = 33 21 AB_F = 28 6 $(AB)_C$ = 56 48 $(AB)_F$ = 47 59	1 : 0·9802 : 0·9819	1 : 0·9850 : 0·5802
K^2SO^4	1·4911 1·4959 1·4928	1·4932 1·4980 1·4946	1·4976 1·5029 1·4992	a c b +	AB = 67 4 (AB) = 111 19	1 : 0·9968 : 0·9991	1 : 0·7464 : 0·5727
K^2SeO^4	1·5323 1·5422 1·5373	1·5353 1·5450 1·5402	1·5417 1·5523 1·5475	a c b +	AB = 76 40 (AB) = 145 52	1 : 0·9937 : 0·9986	1 : 0·7296 : 0·5724
K^2CrO^4	1·7131	1·7254	1·7703	a c b	AB = 51 40 (AB) = 97 30		1 : 0·7297 . 0·5695
$MnSeO^4 + 2\ H^2O$ $CdSeO^4 + 2\ H^2O$	$\mu_c - \mu_b$ $\mu_c - \mu_b$	=0·123 =0·089		c a b − c a b −	$(A'B)_D$ = 139 30 $[(A'B)]_D$ = 131 2		1 : 0·9959 : 0·8849 1 : 0·9753 : 0·8764
$BeSeO^4 + 4\ H^2O$	1·4992 1·4973 1·4639	1·5027 1·5007 1·4667	1·5101 1·5084 1·4725	c b a −	AB = 26 48 (AB) = 40 43	1 : 1·0129 : 1·0248	1 : 0·9602 : 0·9027
$NiSO^4$		1·4669 1·4921 1·4888	1·4729 1·4981 1·4949	a c b −	AB = 41° 56′ (AB) = 64 22	1 : 0·9830 : 0·9852	1 : 0·9815 : 0·5656

III. Rhombische zweiaxige Krystalle (Fortsetzung).

Chemische Zusammensetzung.	Brechungsindexe.			Orientirung.	Winkel der optischen Axen.	Elasticitätsaxen.	Krystallaxen.
	C.	*D.*	*F.*				
$ZnSO^4 + 7\ H^2O$	1·4544 1·4812 1·4776	1·4568 1·4836 1·4801	1·4620 1·4897 1·4860	$a\ \underline{c}\ b$	$AB = 46^0\ 14'$ $(AB) = 71\ \ 3$	1 : 0·9819 : 0·9843	1 : 0·9804 : 0·5631
$MgSO^4 + 7\ H^2O$	1·4305 1·4583 1·4530	1·4325 1·4608 1·4554	1·4374 1·4657 1·4607	$a\ \underline{c}\ b$	$AB = 51\ \ 25$ $(AB) = 78\ \ 18$	1 : 0·9806 : 0·9843	1 : 0·9901 : 0·5709
$MgCrO^4 + 7\ H^2O$	1·5131 1·5633 1·5415	1·5211 1·5680 1·5500		$a\ \underline{c}\ b$	$AB = 75\ \ 28$ $(AB) = 143\ \ 6$	1 : 0·9701 : 0·9814	1 : 0·9901 : 0·5735
KSbO, $C^4H^4O^6 + {}^1/_2H^2O$	1·6306 1·6148 1·6322	1·6360 1·6199 1·6375	1·6497 1·6325 1·6511	$b\ \underline{a}\ c$	$AB = 42\ \ 34$ $(AB) = 72\ \ 50$	1 : 1·0099 : 0 9991	1 : 0·9049 : 0·8645
AmSbO, $C^4H^4O^6 + {}^1/_2H^2O$	μ_a 1·6229			$b\ \underline{a}\ c$	$AB = 68\ \ 8$ $(AB) = 130\ \ 46$		1 : 0 9259 : 0·8261
AmH, $C^4H^4O^6$	1·5168 1·5577 1·5861	1·5188 1·5614 1·5910	1·5279 1·5689 1·6000	$\underline{a}\ b\ c$	$AB = 79\ \ 54$ (AB) imaginär	1 : 0·9727 : 0·9546	1 : 0·7086 : 0·6933

IV. Monoklinoëdrische zweiaxige Krystalle.

Chemische Zusammensetzung.	Brechungsindexe.			Orientirung.	Winkel der optischen Axen.	Krystallaxen.
	C.	D.	F.			
$MgSeO^4 + 6\ H^2O$	1·4864	1·4856 1·4892 1·4911	1·4965	$\underset{-}{a}\ b$ (001) = 35° 36′	AB = 28° 12′ (AB) = 42 33	1·3853 : 1 : 1·6850 81°28′
$CoSeO^4 + 6\ H^2O$	1·5183	1·5225 (1·5227)		$\underset{-}{a}\ b$ (001) = 42 56	AB = 71 3 (AB) = 11 0	1·3709 : 1 : 1·6815 81 46
$NiSeO^4, K^2SeO^4 + 6\ H^2O$	1·5207	1·5199 1·5248 1·5339	1·5315	(001) $b\ \underset{+}{c}$ = 83 3	AB = 72 56 (AB) = 129 56	0·7454 : 1 : 0·5060 75 7
$CoSeO^4, K^2SeO^4 + 6\ H^2O$	1·5162	1·5135 1·5195 1·5356	2·5270	(001) $b\ \underset{+}{c}$ = 86 35	AB = 63 52 (AB) = 106 58	0,7379 : 1 : 0·5056 75 50
$ZnSeO^4, K^2SeO^4 + 6\ H^2O$	1·5148	1·5115 1·5177 1·5327	1·5252	(001) $b\ \underset{+}{c}$ = 88 19	AB = 66 8 (AB) = 111 50	0·7441 : 1 : 0·5075 75 46
$MgSeO^4, K^2SeO^4 + 6\ H^2O$	1·4942	1·4950 1·4970 1·5120	1·5039	(001) $b\ \underset{+}{c}$ = 88 0	AB = 40 22 (AB) = 62 12	0·7447 : 1 : 0·5014 75 43·5
$CuSeO^4, K^2SeO^4 + 6\ H^2O$	1·5203	1·5096 1·5235 1·5387	1·5320	$\underset{-}{a}\ b$ (001) = 2 26	AB = 88 12 (AB) imaginär	0·7489 : 1 : 0·5230 76 41
$NiSeO^4, Am^2SeO^4 + 6\ H^2O$	1·5334	1·5291 1·5372 1·5466	1·5441	(001) $b\ \underset{+}{c}$ = 73 6	AB = 86° 14′ (AB) imaginär	0·7378 : 1 : 0·5042 73 41

IV. Monoklinoëdrische zweiaxige Krystalle (Fortsetzung).

Chemische Zusammensetzung.	Brechungsindexe. C.	D.	F.	Orientirung.	Winkel der optischen Axen.	Krystallaxen.
$CoSeO^4, Am^2SeO^4 + 6 H^2O$	1·5280	1·5246 1·5311 1·5396	1·5392	(001) *b c* = 76°18′ +	*AB* = 82° 1′ (*AB*) imaginär	0·7414 : 1 : 0·5037 73°37′
$MgSeO^4, Am^2SeO^4 + 6 H^2O$	1·5046	1·5056 1·5075 1·5150	1·5146	(001) *b c* = 72 53 +	*AB* = 53° 44′ (*AB*) = 85 56	0·7414 : 1 : 0·4968 73 23
$ZnSeO^4, Am^2SeO^4 + 6 H^2O$	1·5259	1·5233 1·5292 1·5372	1·5366	(001) *b c* = 76 56 +	*AB* = 81 22 (*AB*) = 171 20	0·7416 : 1 : 0·5062 73 49
$FeSeO^4, Am^2SeO^4 + 6 H^2O$	1·5177 1·5226 1·5339	1·5201 1·5260 1·5356	1·5263 1·5334 1·5436	(001) *b c* = 80 37 +	*AB* = 76 48 (*AB*) = 142 50	0·7405 : 1 : 0·5012 73 47
$CuSeO^4, Am^2SeO^4 + 6 H^2O$	1·5317	1·5213 1·5355 1·5395	1·5437	*a b* (001) = 31 2 −	*AB* = 55 24 (*AB*) = 91 6	0·7488 : 1 : 0·5126 74 27 5
$MgSO^4, Am^2SO^4 + 6 H^2O$	1·4698 1·4707 1·4751	1·4717 1·4728 1·4791	1·4774 1·4787 1·4837	(001) *b c* = 78 49 +	*AB* = 50 40 (*AB*) = 78 4·5	0·7376 : 1 : 0·4891 72 54
$MgSO^4, K^2SO^4 + 6 H^2O$	1·4582 1·4610 1·4743	1·4602 1·4633 1·4768	1·4649 1·4682 1·4827	(001) *b c* = 89 30 +	*AB* = 48 41 (*AB*) = 73 5	0·7420 : 1 : 0·5005 75 5
$FeSO^4, K^2SO^4 + 6 H^2O$	1·4751 1·4806 1·4947	1·4775 1·4832 1·4973	1·4833 1·4890 1·5041	(001) *b c* = 86 16 +	*AB* = 67 18 (*AB*) = 110 32	0·7512 : 1 : 1·5111 75 44.

Die *Brechungsindices undurchsichtiger Körper* sind bestimmt worden von W. WERNICKE (*Pogg.* **139**, 132; *J. B.* 1870, 164) nach einer sinnreichen Methode:

Stoff.	Dichte.	B	C	D	E	F
Kupferoxydul, Cu^2O	5·975	2·534	2·558	2·705	2·816	2·963
Bleisuperoxydhydrat	6·169	1·802	2·010	2·229	—	—
Mangansuperoxydhydrat	2·542	—	1·801	1·862	1·944	—

Brechungsvermögen von Flüssigkeiten für 7 FRAUNHOFER'sche Linien von M. CROULLEBOIS (*Ann. chim. phys.* [4] **22**, 139; *J. B.* 1871, 153), nach einer neuen Methode (*Ann. chim. phys.* [4] **20**, 136), welche in ihrer Zuverlässigkeit jedoch stark angezweifelt ist von JAMIN (*Compt. rend.* **70**, 966; *J. B.* 1870, 171) und A. CORNU (*Compt. rend.* **70**, 989; *J. B.* 1870, 171) ohne daß die Einwürfe durch eine Erwiderung von CROULLEBOIS (*Compt. rend.* **70**, 1022; *J. B.* 1870, 171) widerlegt sind:

Strahl.	Wasser. $t=16^0$	Methyl-Alkohol. $t=15·5^0$	Aethyl-Alkohol. $t=16^0$	Aether. $t=15·5^0$	Amyl-Alkohol. $t=10·3^0$	Schwefelkohlenstoff. $t=15·4^0$	Terpentinöl. $t=10·5^0$	Citronenöl. $t=20^0$
B	1·3312	1·3349	1·3610	1·3543	1·4151.	1·6175	1·4703	1·4609
C	1·3317	1·3352	1·3622	1·3550	—	1·6212	—	—
D	1·3322	1·3364	1·3637	1·3567	1·4181	1·6301	—	—
E	1·3358	1·3387	1·3662	1·3591	—	1·6435	1·4791	1·4749
F	1·3376	1·3404	1·3680	1·3605	—	1·6555	—	—
G	1·3415	1·3432	1·3719	1·3646	—	1·6797	—	—
H	1·3449	1·3479	1·3754	1·3681	1·4340	1·7040	1·4841	1·4896.

Brechungsindices des Glycerins bei 15^0 für sämmtliche FRAUNHOFER'sche Linien:

A	B	C	D
1·466151	1·467739	1·468770	1·471092
E	**F**	**G**	**H**
1·474053	1·476556	1·481286	1·485320.

Die Refraction des Glycerins zeigt starke Veränderlichkeit bei geringen Temperaturänderungen und ebenso in Folge einer bedeutenden Anziehung zu dem Wasser der damit in Berührung kommenden Luft. J. B. LISTING (*Pogg.* **137**, 487; *J. B.* 1869, 174).

Das *amerikanische Terpentinöl* aus Pinus australis und das *französische* aus P. maritima haben die Eigenschaft, die Polarisationsebene des Lichts zwar in entgegengesetztem Sinne zu drehen, aber derart, daß bei beiden die Dispersion sehr verschieden ist, so daß eine Mischung von 67 Proc. amerikanischem mit 33 Proc. französischem Terpentinöl die Polarisationsebene eines rothen Strahls nach der einen und diejenige des violetten nach der anderen Richtung hindreht. JELLETT (*Rep.* 36. *Brit. Assoc. Notices and Abstr.* 12; *J. B.* 1867, 101).

Beobachtungen über *Brechungsindices isomerer zusammengesetzter Aether* sind angestellt worden von J. PIERRE und E. PUCHOT (*Compt. rend.* **76**, 1566; *J. B.* 1873, 136). Es wurden immer je 2 bei gleicher Temperatur *a* des

umgebenden Mediums verglichen und hieraus jedesmal für den zweiten derjenige Brechungsindex berechnet, den er in gleichem Abstand von seinem Siedepunkte haben würde, wie der erste. Da die Siedepunktsdifferenzen Δ höchstens 1° betrugen, so konnte man für diese Berechnung die Veränderung des Brechungsindex als proportional mit der Dichteänderung annehmen. Vier Vergleiche gaben bei Temperaturen a von 15° bis 16° folgende Resultate, worin t die Siedetemperatur, d_0 die Dichte bei 0°, d_t die beim Siedepunkt, l_a den Brechungsindex bei der Temperatur a und $l_{a-\Delta}$ den bei der Temperatur $a-\Delta$ bedeuten:

		t	d_0	d_t	l_a	$l_{a-\Delta}$
I.	Buttersäure-Propyläther	135·0°	0·887	0·745	1·3972	1·3972
	Propionsäure-Butyläther	135·7	0·893	0·743	1·3981	1·3989
II.	Valeriansäure-Aethyläther	135·5	0·886	0·744	1·3981	1·3981
	Propionsäure-Butyläther	135·7	0·893	0·743	1·3981	1·3983
III.	Buttersäure-Propyläther	135·0	0·887	0·745	1·3972	1·3972
	Valeriansäure-Aethyläther	135·5	0·886	0·744	1·3981	1·3973
IV.	Essigsäure-Butyläther	116·5	0·905	0·778	1·3901	1·3901
	Valeriansäure-Methyläther	117·5	0·901	0·774	1·3937	1·3921.

Folgende *Brechungsexponenten geschwefelter Substitutionsproducte des Kohlensäureäthers* für die Lithium-, Natrium- und Thalliumlinie sind bestimmt worden von E. WIEDEMANN (*J. pr. Chem.* [2] 6, 453; *J. B.* 1872, 133). Durch Interpolation wurden aus den gemessenen folgende Zahlen für die Temperatur 18·2° berechnet:

		Li	Na	Tl
I.	$CO{OC^2H^5 \atop OC^2H^5}$	1·3837	1·3858	1·3876
II.	$CO{SC^2H^5 \atop OC^2H^5}$	1·4479	1·4513	1·4544
III.	$CO{SC^2H^5 \atop SC^2H^5}$	1·5168	1·5237	1·5287
IV.	$CS{OC^2H^5 \atop OC^2H^5}$	1·4563	1·4601	1·4632
V.	$CS{SC^2H^5 \atop OC^2H^5}$	1·5304	1·5370	1·5431
VI.	$CS{SC^2H^5 \atop SC^2H^5}$	1·6105	1·6210	—

Bei der letzten Verbindung wurden alle Strahlen von der Mitte des Grün an absorbirt. Diese Zahlen und die aus ihnen zu bildenden Differenzen zeigen, daß in allen Fällen der *Brechungsexponent steigt, wenn an Stelle eines Atoms Sauerstoff ein Atom Schwefel tritt*, und zwar um so mehr, je mehr Schwefel bereits in der Verbindung enthalten ist. Die *isomeren Körper* II und IV, sowie III und V haben ganz *verschiedene* Brechungsexponenten und zwar hat in beiden Fällen die Verbindung den größeren, welche den Schwefel im Radical enthält. Die Stellung des Schwefelatoms beeinflußt also in ganz bestimmter Weise das Lichtbrechungsvermögen.

Aus Versuchen über die *Brechungsindices und Dispersion von Mischungen von Schwefelsäure und Wasser* erhielt VAN DER WILLIGEN (*Wien. Akad. Ber.* 2. Abth., 58, 144; *J. B.* 1868, 121) folgende allgemeine Beziehungen: Der Brechungsindex wächst mit dem Schwefelsäuregehalt, wie vorauszusehen war, da die Schwefelsäure das Licht stärker bricht als Wasser, und ferner wird das Spectrum mit wachsendem Schwefelsäuregehalt breiter. Für die Brechungsindices und für die Breite des Spectrums besteht ein Maximum, welches nicht mit dem Maximum des Schwefelsäuregehalts zusammenfällt. Dasselbe liegt für den Brechungsindex bei einem Gehalt von

zwischen 81·41 und 85·98 Proc. Schwefelsäure, so daß es wahrscheinlich mit 84·5 Proc. zusammenfällt und demnach dem krystallisationsfähigen zweiten Schwefelsäurehydrat $SO^3 + 2H^2O$ entspräche. Das Maximum der Breite des Spectrums fällt zwischen dieselben Grenzen, nähert sich aber wahrscheinlich mehr dem Gehalt von 81·41 Proc.

Aus Versuchen über die Beziehungen zwischen Zusammensetzung, Dichte und *Brechungsvermögen von Salzlösungen und anderen Flüssigkeiten* zog FOUQUÉ (*Compt. rend.* **64**, 121; *J. B.* 1867, 96) folgende Hauptresultate: 1) Der Brechungsindex n der Flüssigkeiten ändert sich beträchtlich mit der Temperatur. In dem Intervall von 10° bis 95° erreicht diese Aenderung immer den Betrag von Hunderteln. 2) Diese Aenderung ist um so größer, je concentrirter die Lösungen sind. Zur Erläuterung dieser beiden Sätze dient folgende Tabelle, welche bei jedem Körper den Coëfficient c der Variation des Brechungsindex für den Strahl d des Spectrums, bestimmt aus dem Temperaturintervall von beiläufig 10 bis beiläufig 95°, und unter p den Concentrationsgrad, d. h. die Gewichtsmenge des Salzes angibt, die in der Gewichtseinheit des Lösungsmittels enthalten ist:

	p	c		p	c
KCl	0·0051	0·00016	KCl	0·0077	0·00016
	0·1050	0·00017		0·0759	0·00016
	0·3400	0·00019		0·2460	0·00017
Na^2CO^3	0·0074	0·00016	$CuSO^4$	0·0072	0·00016
	0·0367	0·00016		0·0412	0·09017
	0·1150	0·00018		0·2310	0·00019
$NaNO^3$	0·0101	0·00017	KJ	0·0155	0·00015
	0·0362	0·00017		0·0387	0·00016
	0·1910	0·00021		0·1922	0·00018
CaN^2O^6	0·009	0·00016	$ZnCl^2$	0·039	0·00021
	0·019	0·00017		0·206	0·00027
	0·091	0·00021		0·3235	0·00032

Alkohol	0·00043	(zw. 13 und 75° bestimmt.)
Benzol	0·00061	(zw. 10 und 76° „)
Schwefelkohlenstoff	0·00078	(zw. 6 und 33° „)

3) das spec. Brechungsvermögen $= \frac{n^2-1}{d}$, wo d die Dichte der Lösung ist, nimmt ab, wenn die Temperatur steigt. Diese Abnahme ist zwischen 10° und 95° bei allen untersuchten Salzen ungefähr = 0·001. Der Variationscoëfficient nimmt meist mit wachsender Concentration ab, manchmal bleibt er unverändert, manchmal nimmt er auch zu; in allen Fällen aber ändert er sich viel weniger als der Brechungsindex n mit der Concentration, wovon nachstehende Beispiele. Unter p ist, wie oben, die Concentration der Lösung, unter c' der Coëfficient der Variation des Brechungsvermögens für den Strahl d des Spectrums gegeben:

	p	c'		p	c'
NaCl	0·0051	0·00013	K^2CrO^4	0·0097	0·00011
	0·105	0·00009		0·0335	0·00011
	0·340	0·00008		0·2057	0·00011
KJ	0·0072	0·00010	$BaCl^2$	0·0095	0·0011
	0·112	0·00010		0·0461	0·0011
	0·231	0·00007		0·1859	0·0011

	p	c'		p	c'
$ZnCl^2$	0·039	0·00012	KNO^3	0·0063	0·00011
	0·206	0·00010		0·0462	0·00013
	0·323	0·00007		0·2033	0·00014
LiCl	0·082	0·00011	$K^2Cr^2O^7$	0·0059	0·00010
	0·384	0·00006		0·0373	0·00011
				0·0892	0·00012.

4) Die Dispersion vermindert sich mit der Temperaturerhöhung; 5) bei der nämlichen Temperatur ist das Brechungsvermögen der Lösungen desselben Salzes um so geringer, je concentrirter diese sind. Es nähert sich dem Maximalwerthe von 0·7812, welcher das Brechungsvermögen des Wassers bei 4⁰ ist. Gleich concentrirte Lösungen verschiedener Salze können sehr verschiedenes Brechungsvermögen haben. Von dieser Regel bildet das Clorlithium eine bemerkenswerthe Ausnahme, indem seine Lösungen ein größeres Brechungsvermögen als das Wasser haben, und zwar um so größer, je concentrirter sie sind; 6) das Biot-Arago'-sche Gesetz (siehe S. 806), wonach das absolute Brechungsvermögen (n^2—1) eines Gasgemenges gleich ist der Summe der absoluten Brechungsvermögen der Bestandtheile, ist in seiner Anwendung auf Salzlösungen nicht streng richtig, aber doch bei den meisten Salzen sehr annäherungsweise.

Durch Messungen an den Luftspectren des Sterns Fomalhaut von mehr als 86⁰ Zenithdistanz sind die *Brechungsindices* des rothen, des grünblauen und des äußersten blauen Strahls *für den Uebergang aus dem leeren Raum in die Luft* bestimmt worden von Montigny (*Instit.* 1868, 139; *J. B.* 1868, 122). Ferner wurden nach der Formel von Cauchy (in einfachster Form $n = a + \frac{b}{l^2}$, vergl. S. 793, worin l die einem gefärbten Strahl entsprechende Wellenlänge, a und b für die nämliche Substanz Constanten bezeichnen), deren Constanten aus diesen Beobachtungen abgeleitet wurden, die Brechungsindices für den orangen, den gelb-grünen und den äußersten violetten Strahl berechnet:

Brechungsindices der atmosphärischen Luft für die hauptsächlichsten Strahlen.

Linien und Strahlen.	Abgeleitet aus der Beobachtung.	Berechnet nach den Wellenlängenmessungen von	
		Mascart.	Fraunhofer.
Linie B oder rother Strahl	1·00029242	1·00029344	1·00029345
„ C „ mittlerer rother Strahl .	—	1·00029363	1·00029365
„ D „ oranger Strahl . . .	—	1·00029416	1·00029417
Mittlerer Strahl	1·00029438	—	—
Linie E oder gelbgrüner Strahl . .	—	1·00029484	1·00029485
„ F „ blauer Strahl	1·00029530	1·00029544	1·00029545
„ G „ indigblauer Strahl . .	1·00029654	—	—
„ H „ äußerster violetter Strahl	—	1·00029745	1·00029751

Hiernach wäre das Dispersionsvermögen der Luft 0·013 oder halb so groß als dasjenige des Steinsalzes.

Die *Brechungsindices und Dispersion von Gasen und Dämpfen* sind bestimmt worden von M. Croullebois (*Ann. chim. phys.* [4] 20, 136;

J. B. 1870, 170). In folgender Tabelle bedeuten N_C, N_E, N_G die Brechungsindices für die FRAUNHOFER'schen Linien C, E, G; N den mittleren Index für weißes Licht und $\varDelta$ das Dispersionsvermögen, d. h. die Größe $\varDelta = \frac{N_G - N_C}{N_E - 1}$:

Namen der Gase.	N	N_C	N_E	N_G	$\varDelta$
Luft	1·0002943	1·0002578	1·0003051	1·0003147	0·1864
Stickstoff	3019	258	302	321	0·2086
Sauerstoff	270	255	294	315	0·2040
Wasserstoff	137	129	140	153	0·1714
Kohlensäure	440	395	456	496	0·2214
Chlor	774	699	792	840	0·1780
Cyan	829	804	834	895	0·1091
Schwefelwasserstoff . . .	639	599	647	691	0·1421
Ammoniak	390	374	399	444	0·1754
Kohlenoxyd	344	301	350	391	0·2571
Oelbildendes Gas	669	652	694	722	0·1008
Sumpfgas	449	412	471	502	0·1910
Schwefelkohlenstoffdampf .	1·001554	1·001502	1·001598	1·001626	0·0777

Früher waren *Brechungsexponenten von Gasen* schon durch DULONG (*Ann. chim. phys.* **31**, 154; *Pogg.* **6**) bestimmt worden. Letzterer setzte allerdings das um 1 verminderte Quadrat des Brechungsexponenten als brechende Kraft ein, aber bei dem kleinen Werthe der Exponenten ergibt dieß im schließlichen Resultat in den ersten 6 Decimalen keinen Unterschied:

Brechungsexponenten der Gase bei 0° und 760 mm Druck.

Name der Gase.	Dichte.	Brechende Kraft, Luft = 1.	Absolute Brechungs-exponenten.
Atmosphärische Luft	1·000	1·000	1·000294
Sauerstoff	1·1026	0·924	1·000272
Wasserstoff	0·0685	0·470	1·000138
Stickstoff	0·976	1·020	1·000300
Chlor	2·47	2·623	1·000772
Stickoxydul	1·527	1·710	1·000503
Stickoxyd	1·039	1·03	1·000303
Chlorwasserstoff	1·254	1·527	1·000449
Kohlenoxyd	0·972	1·157	1·000340
Kohlensäure	1·524	1·526	1·000449
Cyan	1·818	2·832	1·000834
Aethylen	0·980	2·302	1·000678
Sumpfgas	0·559	1·504	1·000443
Salzsäureäther	2·234	3·72	1·001095
Cyanwasserstoff	0·944	1·531	1·000451
Chlorkohlenoxyd	3·442	3·936	1·001159
Schwefelwasserstoff	1·178	2·187	1·000644
Schweflige Säure	2·247	2·260	1·000665
Schwefeläther	2·580	5·197	1·00153
Schwefelkohlenstoff	2·644	5·110	1·00150
Phosphorwasserstoffgas	1·256	2·682	1·000789.

Danach scheinen die brechenden Kräfte der verschiedenen Gase durchaus in keiner Beziehung zur Dichte zu stehen. Ferner sind die brechenden Kräfte der zusammengesetzten Gase nicht die Summe der brechenden Kräfte der einzelnen Bestandtheile. — Noch früher hatten BIOT und ARAGO (*Mémoires de l'Académie de France*, 1806, 7; auch *Gilb.* **25** u. **26**) schon gefunden, daß die brechende Kraft jedes Gases bei verschiedenen Dichten der jeweiligen Dichte proportional ist, und daß die brechende Kraft von Gasgemischen gleich ist der Summe der brechenden Kräfte der einzelnen Bestandtheile.

Viele Körper, die im festen Zustand eine deutliche Oberflächenfarbe zeigen, geben in concentrirter Lösung untersucht eine *anomale Dispersion*, d. h. ein Spectrum, dessen Farbenfolge mit derjenigen im Beugungsspectrum oder dem Dispersionsspectrum der gewöhnlichen Körper nicht übereinstimmt.

Bezüglich der *anomalen Dispersion der Körper mit Oberflächenfarben* hatte schon 1862 F. P. LEROUX (*Compt. rend.* **55**, 126; *Pogg.* **117**, 659) gefunden, daß ein mit Joddampf gefülltes Hohlprisma nur eine rothe und eine blaue Strahlengruppe durchläßt und daß die rothen Strahlen stärker gebrochen werden als die blauen; eine Thatsache, deren Unabhängigkeit von den gebrauchten Anordnungen und Apparaten Er nachwies. Das Dispersionsvermögen verändert sich im umgekehrten Verhältniß mit der Temperatur. Außer den rothen und blauen Strahlen läßt das Jod auch noch die ultra-violetten durch. — Dieser bisher vereinzelten Beobachtung fügte C. CHRISTIANSEN (*Pogg.* 1870, **141**, 479; 1871, **143**, 250; *J. B.* 1871, 154) die merkwürdigen Brechungsverhältnisse des *Fuchsins* hinzu. Er maß nur Differenzen im Brechungsverhältniß von fünf FRAUNHOFER'schen Linien gegen die Linie H, deren absoluten Brechungsindex n_H Er direct maß. Letztere Messungen waren weit unsicherer als diejenigen der Differenzen, bei denen indessen doch die Fehler bis auf vier Einheiten der zweiten geltenden Stelle stiegen. Durch Untersuchung in spitzen Prismen von 1° bis 4½° brechender Kante wurde bei vier Lösungen von 18·8, 17, 8 und 2·5 Proc. Fuchsin in Alkohol gefunden:

	18·8		17		8		2·5	
Linien	$n-n_H$	n	$n-n_H$	n	$n-n_H$	n	$n-n_H$	n
B	0·138	1·450	0·118	1·426	—	—	0·011	1·354
C	0·190	1·502	0·149	1·493	0·084	1·456	—	—
D	0·249	1·561	0·204	1·548	0·130	1·502	0·046	1·419
F	0·000	1·312	0·000	1·344	0·000	1·372	0·000	1·373
G	—0·027	1·285	—0·022	1·322	—0·018	1·354	0·006	1·367
H	—	1·312	—	1·344	—	1·372	—	1·373.

Die nacherwähnten Ergebnisse entstammen den Beobachtungen von A. KUNDT (*Pogg.* **142**, 163; **143**, 149, 259; **144**, 128; *J. B.* 1871, 155), welcher zuerst die anomale Dispersion mit anderen optischen Eigenschaften der betreffenden Körper verknüpfte.

Anomale Dispersion geben in concentrirten Lösungen: alle Proben von *Anilinblau* und *Anilinviolett*, *Anilingrün* (Jodgrün oder Hofmannsgrün), *Indigo* (in rauchender Schwefelsäure gelöst), *Indigcarmin*, *Carthamin* (zweifelhaft), *Murexid* (in Kalilauge gelöst), *Cyanin*, *übermangansaures Kali*, *Carmin*. Dieselben brechen das rothe Licht stärker als das blaue und bei denjenigen unter ihnen, bei denen Grün einen Hauptbestandtheil der Oberflächenfarbe bildet und noch deutlich im Spectrum erkannt werden kann, ist dieses am wenigsten abgelenkt. Cyanin eignet sich für die Demonstration am besten. Mit übermangans. Kali und Carmin gelang die Beob-

achtung erst, wenn durch Einführung von fester Substanz ein Brei gebildet wurde. Wahrscheinlich sind alle die Körper von anomaler Dispersion, sicher aber Fuchsin, Anilinblau, Anilinviolett, Anilingrün, Murexid, Cyanin, übermangansaures Kali, wenn man sie im krystallisirten Zustand untersucht, auch stark dichroïtisch, d. h. ein in einen Krystall dieser Medien eintretender Strahl weißen Lichts wird durch die Brechung in zwei Strahlen von verschiedener Farbe zerlegt. Ferner wurde anomale Dispersion festgestellt bei Lösungen von *Magdalaroth*, *Corallin*, *Alizarin* in Kalilauge, *Orsellin*, *Lackmus*, *Jod* in einer Mischung von Chloroform und Schwefelkohlenstoff, *Blauholz* (Haematoxylon Campechianum, wässeriger und ammoniakalischer Auszug), *Rothholz* (ammoniakalischer Auszug), *Sandelholz* (alkoholischer und ammoniakalischer Auszug), *Alkannawurzel* (ammoniakalischer Auszug), *Fernambukwurzel* (ammoniakalischer Auszug), *Blut* (rother wässeriger Auszug), *Hämatin*, *Chlorophyll*. Von *festen* Körpern wurde bei *oxals. Chromoxydammoniak* schwache Andeutung von Anomalie wahrgenommen und bei *Magnesium-Platincyanür* zeigte der eine Strahl eine kräftige Absorptionsbande in der Mitte des Spectrums und Andeutung einer Brechungsanomalie, in dem anderen war alles Blau und Grün bis in das Gelb absorbirt; dieser zeigte demgemäß eine starke Zunahme der Brechung vom Roth zum Gelb. Auch gelang der Nachweis von anomaler Dispersion bei Körpern von sehr geringer Oberflächenfarbe, wie z. B. bei durch *Kobalt* intensiv blau gefärbtem *Boraxglas*, sowie bei den zwei Doppelsalzen des *oxals. Kobaltoxyds* mit *Kali* und mit *Ammoniak*.

Die anomale Dispersion wurde bestätigt gefunden, auch in klaren Lösungen der zuvor nur breiartig angewandten Substanzen. Die Anomalie nahm mit der Concentration zu. Das anomale Spectrum zeigt bei stark concentrirten Lösungen oft eine sehr große Ausdehnung. Durch das Uebereinanderfallen verschiedener Farben werden in diesem Spectrum die Fraunhofer'schen Linien meist verwischt. Sie treten alsbald hervor, wenn man eine dieser Farben durch Betrachten des Spectrums durch ein absorbirendes Medium weglöscht. Auf diese Weise erkennt man auch, daß einzelne Farben oft außerordentlich verlängert sind, so Roth im Fuchsin und Cyanin, Grün in letzterer Substanz u. s. w. In den stark auseinandergerissenen Farben sind die Fraunhofer'schen Linien in der Regel nicht mehr erkennbar. Folgende *Gesetzmäßigkeiten* wurden erkannt: Die Körper haben für die Strahlen, welche sie stark reflectiren, die also schon dadurch in geringerer Intensität in den Körper gelangen, einen ziemlich beträchtlichen Absorptionscoëfficienten, und zwar nur für diese Strahlen. Bei einer Reihe von Körpern, die die mittleren Strahlen des Spectrums stark reflectiren und gleichzeitig für diese Strahlen ein starkes Absorptionsvermögen haben, nimmt die Brechung, wenn man sich von der Seite der größeren Wellenlängen (in Luft) dem Absorptionsstreife nähert, außerordentlich schnell zu; nähert man sich von der Seite der kürzeren Wellenlängen (in Luft) dem Absorptionsstreifen, so nimmt die Brechung außerordentlich schnell ab. Bei denjenigen Medien, die mehrere scharfe und starke Absorptionsbanden zeigen, findet an den Grenzen jedes solchen Streifens eine Brechungsanomalie statt. Geht man vom rothen Ende des Spectrums aus, so nimmt der Brechungsexponent mit Annäherung an einen Absorptionsstreifen stark zu und ist hinter demselben merklich kleiner. — Eine Anzahl von Körpern, die das Spectrum vom blauen Ende her absorbiren, zeigen eine ganz auffällige Zunahme der Brechungsexponenten vom Roth zum Gelb.

Eine Anzahl von *Brechungsexponenten anomal dispergirender Substanzen* sind bestimmt worden von A. Kundt (*Pogg.* **145**, 67, 164; *J. B.* 1872, 135). Die vier untersuchten Flüssigkeiten waren 1) *Cyanin*, 1·22 Proc. gelöst in Alkohol von 0·822 spec. Gew. (bei 15° C.), 2) *Cyanin*, concentrirte Lösung in demselben Mittel. 3) *Fuchsin*, nicht ganz concentrirte Lösung in demselben Alkohol. 4) *Uebermangans. Kali*, nicht ganz conc. Lösung. In der ersten Columne stehen die

Buchstaben, welche die Stelle im Spectrum bezeichnen; a. Bl. u. a. Gr. bezeichnen das äußerste Blau und das äußerste Grün, welche zu beiden Seiten des Absorptionsstreifens beobachtet werden konnten, bei Fuchsin ist a. Bl. ungefähr die Linie F. Δa u. Δw bedeuten die Unterschiede des Brechungsexponenten gegen den betreffenden des Lösungsmittels, Alkohol (a) oder Wasser (w).

	Cyanin I.		Cyanin II.		Fuchsin.		Uebermangans. Kali.	
	n	Δa	n	Δa	n	Δa	n	Δw
A	1·3666	—	1·3732	—	1·3818	—	1·3377	—
a	1·3678	+42	1·3756	+120	1·3845	+209	1·3386	—
B	1·3691	+49	1·3781	+139	1·3873	+231	1·3397	+ 88
C	1·3714	+65	1·3831	+182	1·3918	+269	1·3408	+ 91
D	—	—	—	—	1·3982	+315	1·3442	+106
a. Gr.	—	—	—	—	—	—	1·3452	—
E	1·3666	—26	1·3658	— 34	—	—	—	—
b	1·3675	—21	—	—	—	—	—	—
F	1·3713	+ 1	1·3705	— 7	—	—	—	—
a. Bl.	—	—	—	—	1·3613	—	1·3420	—
G	1·3757	+ 7	1·3779	+ 29	1·3668	— 82	1·3477	+ 64
H	1·3793	—	1·3821	—	1·3759	—	1·3521	+ 79

Die Werthe für das die stärkste Anomalie zeigende Fuchsin weichen von den durch Christiansen (s. S. 806) mitgetheilten etwas ab, was theils von der verschiedenen chemischen Reinheit der angewandten Substanz herrühren kann, andererseits aber die von Christiansen zugegebene ungenaue Bestimmung seines nH zum Grunde hat.

Die anomale Dispersion hat J. L. Soret (*N. Arch. ph. nat.* **40**, 280; *Pogg.* **143**, 325; *J. B.* 1871, 159) untersucht, indem Er den Einfluß des Lösungsmittels durch Einsenken des gefüllten Hohlprismas in einen mit diesem gefüllten Trog mit planparallelen Glaswänden eliminirte. Es ist dann nicht mehr nöthig, so intensives Licht anzuwenden, oder das Licht nahe an der Kante des Prismas durchgehen zu lassen. Bei einer *Fuchsin*lösung von mittlerer Concentration in einem Prisma von 30° brechender Kante zeigte sich alsdann das Violett kaum abgelenkt, das Roth 15′, das Orange 23′; bei einer viel weniger concentrirten: Violett ebenfalls unmerklich, Roth 6′, Orange 16′. Bei *Anilinviolett* zeigten sich nur ein blauer und ein carminrother Streifen, die übereinander griffen, wenn die Spalte des Spectroskops nicht sehr schmal war. Bei Anwendung von Sonnenlicht unterschied man überdieß eine Spur von Grün am Ende des Spectrums auf Seite des blauen Streifens. Die Ablenkung des Blau betrug 1′, die des Roth 4′. *Uebermangans. Kali* zeigte für Violett die Ablenkung 6′, für Roth 9′ und Gelb 12′. Diese Zahlen zeigen, wie der Zusatz von Substanzen anomaler Dispersion das Dispersionsvermögen des Lösungsmittels verringert, ohne den mittleren Brechungsindex viel zu verändern. Bei successiver Verstärkung der Concentration wird das Dispersionsvermögen erst Null, dann negativ.

Brechungs- und Exstinctionsexponenten von Strahlen, die in metallisch undurchsichtigen Körpern absorbirt werden, sind bestimmt worden von W. Wernicke (*Berl. Akad. Ber.* 1874, 728; *Pogg.* **156**, 87; *J. B.* 1875, 119). 1) Festes *Fuchsin:* die Brechungsindices der Fraunhofer'schen Linien *A*, *B*, *C*, *G*, *H* lassen sich direct mittels eines kleinen Prismas bestimmen. Folgende Tabelle ist ein Auszug derjenigen des Autors. Unter der Reihe λ sind zur Uebersicht die Wellenlängen der Fraunhofer'schen Linien *D*, *E*, *F*, die in die absorbirte Spectralregion fallen, mit aufgenommen.

	A	*B*	*C*		*D*					*E*
λ =	760	688	656	598	589	581	571	550	532	526
n =	1·73	1·81	1·90	2·293		2·326	2·372	2·016	1·875	
			F						*G*	*H*
λ =	522	489	485	483	469	460	448	438	429	394
n =	1·755	1·593		1·530	1·436	1·288	1·224	1·295	1·31	1·54.

2) Beim *Silber* variiren die Brechungsindices zwischen C und $G\ {}^{1}/_{2}H$ von 4·78 bis 3·18 und die Versuche zeigen, daß der Exstinctionscoëfficient unabhängig vom Einfallswinkel ist, entgegen der CAUCHY'schen Theorie der Metallreflexion.

Folgende Beziehungen zwischen der *Absorption und Dispersion von Mischungen* hat A. KUNDT (*Pogg. Jubelbd.* 1874, 615; *J. B.* 1874, 161) zunächst theoretisch erschlossen und dann durch Versuche bestätigt gefunden. Wenn ein gewöhnliches durchsichtiges Medium, dessen Brechungsverhältniß n von der Wellenlänge λ nach der Formel: $n = a + \frac{b}{\lambda^2}$ (vergl. Seite 804 u. 793) abhängig ist, mit einem stark absorbirenden Körper gemischt wird, so sind die Absorptionsstreifen der Mischung im Allgemeinen um so mehr nach dem rothen Ende des Spectrums gerückt, je größer b ist. — In dichroïtischen Substanzen liegen die Absorptionsstreifen in demjenigen Strahlenbündel, für welches die Substanz die größte Dispersion hat, dem rothen Ende des Spectrums näher als in dem anderen Bündel.

Spectralerscheinungen.

Läßt man das Licht einer gewöhnlichen Flamme oder Sonnenlicht durch einen Spalt auf ein Flintglasprisma mit einem brechenden Winkel von etwa 60° fallen, so erscheinen die bekannten prismatischen Farben und bei Anwendung von Sonnenlicht erkennt man außerdem zahlreiche dunkle Linien, FRAUNHOFER'sche Linien, in bestimmter Lage, von denen man einige der am leichtesten erkennbaren mit A, B, C, D, E, F, G und H bezeichnet hat (siehe die beigegebene farbige Spectraltafel).

Wird in einem dunklen Zimmer eine nicht leuchtende Gasflamme, deren inneren blauen Flammenkegel man durch einen Blechmantel verdeckt hat, etwa 3 cm vom Spalt eines Spectroskops entfernt aufgestellt und bringt man in diese Flamme mittels eines feinen Platindrahtes etwas Chlornatrium, so beobachtet man im Spectrum weder prismatische Farben noch FRAUNHOFER'sche Linien, aber an Stelle der dunklen Linie D tritt nun eine glänzend gelbe Linie auf, die für alle Natriumverbindungen charakteristisch ist, und die man deßhalb *Natriumlinie* nennt (siehe die Tafel). Bringt man gleichzeitig ein Kalisalz in die Flamme, so erkennt man außer der Natriumlinie zwei für das *Kalium* charakteristische Linien, eine rothe mit der FRAUNHOFER'schen Linie A zusammenfallend, und eine blaßviolette in der Nähe von H (siehe die Tafel). — *Lithium*salze, welche die Flamme purpurroth färben, erzeugen im Spectrum eine prachtvoll rothe Linie zwischen B und C u. s. w., wie die beigegebene farbige Spectraltafel für die *Alkali-* und *Erdalkali-Metalle* erkennen läßt.

Alle Elemente, welche im glühend gas- oder dampfförmigen Zustande spectralanalytisch untersucht werden können, lassen sich durch

ihre Spectren unterscheiden. Indeß sind die lichtschwächeren Linien der *Metalloïde*, wenn sie neben Metallen vorkommen, wegen der weit größeren Lichtintensität der Metallspectren nur sehr selten wahrzunehmen. Auch genügt die Hitze der BUNSEN'schen Gasflamme nicht, um sämmtliche Elemente zu verflüchtigen oder ihren Dampf hinreichend hoch zu erhitzen. Bei den meisten schweren Metallen ist dieß nur mittels des elektrischen Funkens zu erreichen, indem man galvanische Niederschläge derselben zwischen die Elektroden eines Inductionsapparates bringt. — Zur Untersuchung der gewöhnlichen Gase benutzt man GEISSLER'sche Röhren, die ebenfalls mit dem Inductionsapparat verbunden werden.

Hinsichtlich der Schärfe der Spectralreactionen sei erwähnt, daß von Natronsalzen $^1/_{3000000}$, von Kalisalzen $^1/_{1000}$, von Rubidiumsalzen $^1/_{5000}$, von Cäsiumsalzen $^1/_{20000}$, von Lithiumsalzen $^1/_{100000}$, von Chlorstrontium und Chlorcalcium $^1/_{1500}$ und von Chlorbaryum $^1/_{1000}$ mg spectralanalytisch nachweisbar ist. (Nach G. STÄDLER's *Leitfaden für die qualitative chemische Analyse anorganischer Körper*, neu durchgesehen und ergänzt von H. KOLBE, 1876, 24 bis 27).

Wärmespectrum. Die Wärmewirkungen des Sonnenspectrums (siehe die Tafel) beginnen schwach am violetten Ende und nehmen gegen das rothe Ende hin stetig zu; ihr Maximum aber erreichen sie jenseits des Roth an einer Stelle, welche von der Linie *A* ebensoweit absteht als andererseits die Linie *D*. Sie verlieren sich allmählich in einer Entfernung von *A*, welche ungefähr eben so groß ist, wie die ganze Länge des Lichtspectrums. Von der Sonne kommt ungefähr doppelt so viel unsichtbare als sichtbare Wärme auf den Erdboden. Das Spectrum der dunklen Strahlen wird in 7 gleiche Theile getheilt, deren Grenzen mit O^1, O^2, . . . O^7 bezeichnet sind.

Chemisches Spectrum. Auch auf der anderen Seite des Sonnenspectrums erlöschen die Wirkungen nicht zugleich mit den sichtbaren Strahlen. Schon SCHEELE fand 1781, daß zur Schwärzung von Chlorsilber unter allen Stellen des Spectrums das äußerste Violett am wirksamsten ist. Nachdem dann WOLLASTON gezeigt hatte, daß chemische Wirkungen des Sonnenlichts auch noch jenseits des violetten Endes erfolgen, photographirte 1842 EDM. BECQUEREL das von einem sehr reinen Flintglasprisma entwickelte Sonnenspectrum und fand in dem Bilde, welches sich noch um die Länge des Lichtspectrums über das Violett hinaus erstreckte, nicht nur die FRAUNHOFR'schen Linien, sondern noch eine große Menge anderer im ultravioletten Theile, deren Hauptgruppen Er mit den Buchstaben *L*, *M*, *N*, *O*, *P*, *Q*, *R*, *S*, *T* bezeichnete. Diese vorzugsweise chemisch wirkenden ultravioletten Strahlen kann man sehen, wenn man alles andere Licht sorgfältig abhält und die Empfindlichkeit des Auges durch längeres Verweilen im Finstern erhöht. Sie erscheinen dann in einem schwach röthlichen Grau.

Die *Sonne* sendet somit 3 Arten von Strahlen aus: dunkle Wärmestrahlen, sichtbare farbige Strahlen und sehr schwach sichtbare chemisch wirksame Strahlen. Sie sind in dem unzerlegten Strahlenbündel gemischt, da sie aber verschiedene Brechbarkeit besitzen, werden sie beim Durchgang durch ein Prisma getrennt. Im sichtbaren Theile des Spectrums scheinen alle 3 Arten von Strahlen gemischt, an den Enden treten nur solche von einseitiger Wirkungsfähigkeit auf. Die ultravioletten

Strahlen geben kaum Licht oder Wärme, die ultrarothen kein Licht und keine chemische Wirkung. (Nach G. RECKNAGEL's *Experimentalphysik*, 1876, 761 bis 764).

Die *Vertheilung der Wärme und chemischen Wirkungen im Spectrum* ist untersucht worden von J. W. DRAPER (*Phil. Mag.* [4] **44**, 104, 422; *J. B.* 1872, 129). Die nachfolgenden Hauptergebnisse weichen von allem bisher als richtig Angenommenem weit ab: 1) Die bisher beobachtete Concentration der Wärme im schwächer brechbaren und ultrarothen Theil des prismatischen Spectrums rührt von der specifischen Wirkung des Prismas her und ist im Diffractionsspectrum nicht bemerkbar. 2) Es steht die Thatsache fest, daß in dem Prismenspectrum eine stetige Abnahme des Wärmegrades von einem Maximum unterhalb Roth bis zu einem Minimum im Violett stattfindet. Jetzt hat DRAPER nachgewiesen, daß die Wärme der brechbareren Hälfte des Spectrums derjenigen der weniger brechbaren Hälfte gleich ist. Als Halbirungslinie wurde die Wellenlänge 5768 (die von D ist = 5892) angenommen, weil sie das arithmetische Mittel aus den Wellenlängen der beiden äußersten einem gewöhnlichen Auge sichtbaren Strahlen A (λ = 7604) und H^2 (λ = 3933) ist. Auf die Thermosäule wurden abwechselnd die eine und die andere Hälfte des Spectrums gesammelt. Die Wärmewirkung war bei mehreren hundert Versuchen in beiden Fällen bis auf Abweichungen von höchstens 3 Proc. gleich. Aus der Verbindung beider Thatsachen folgt, daß die wahre Wärmevertheilung über alle Spectralsectionen gleich ist. In Folge der gleichen Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Aetherwellen müssen sie, bei vollständiger Exstinction durch die sie aufnehmende Fläche, unabhängig von ihrer Wellenlänge gleiche Wärmemengen hervorbringen; vorausgesetzt, daß die Exstinction keine chemischen Wirkungen zur Folge hat. 3) Es ist irrthümlich, den brechbareren Spectralstrahlen vorzugsweise das Vermögen zu chemischer Wirkung zuzuschreiben; vielmehr kommt dies allen Strahlengattungen zu. 4) Jede beobachtete chemische Wirkung rührt von der Absorption specifischer Strahlengruppen her, die für jeden beeinflußten Körper andere sind. Gewisse Silbersalze, an denen bisher vorzugsweise die chemischen Wirkungen des Lichtes studirt worden sind, absorbiren gerade die violetten und ultravioletten Strahlen, Chlorophyll die rothen, orangen und gelben von B bis F, die Blumenfarben die zu ihnen complementären, und in jedem dieser Fälle sind die absorbirten die chemisch wirksamen.

Durch Versuche über die *Photographie* insbesondere der weniger brechbaren Theile *des Sonnenspectrums* sind H. C. VOGEL und O. LOHSE (*Pogg.* 1876, **159**, 297 bis 301) zu folgenden Sätzen gelangt: 1) Mit Hilfe der angewandten Emulsionstrockenplatten lassen sich alle Theile des sichtbaren Spectrums bis zum äußersten Roth hin photographiren. 2) Bei der enormen Abnahme der *chemischen Wirkung* im Roth (ungefähres Verhältniß der Wirkungen im Blau und im äußersten Roth bei A = 1000: 1) ist es kaum wahrscheinlich, weitere Regionen des Sonnenspectrums jenseits A mit Hilfe der Photographie sichtbar zu machen, wie dieß in so ausgedehnter Weise im Ultraviolett möglich geworden ist.

Untersuchungen über die *Spectren der Planeten* Merkur, Venus, Mars, Jupiter nebst Satelliten, Saturn nebst Ring, Uranus, Neptun sind von H. C. VOGEL (*Pogg.* 1876, **158**, 461) mitgetheilt worden. Dieselben ergeben im Allgemeinen, daß das von den Planeten uns zugesandte Licht reflectirtes Sonnenlicht ist, wie die zahlreichen

FRAUNHOFER'schen Linien bekunden, welche in den Spectren der helleren Planeten zu erkennen sind. Die Unterschiede zwischen den Planetenspectren und dem Sonnenspectrum bestehen darin, daß besonders in den weniger brechbaren Theilen mehr oder weniger intensive Banden auftreten, welche für Absorptionswirkungen der die Planeten umgebenden Gashüllen gehalten werden müssen.

Nach R. BUNSEN (*Pogg.* 1875, 155, 366) ist der Anblick, welchen ein *continuirliches Spectrum* im Spectroskop gewährt, wesentlich abhängig von der *Breite des Spaltes*: Homogenes Licht stellt sich als eine einfarbige scharf begrenzte Linie dar, deren scheinbare Breite proportional mit der Spaltbreite wächst; bestehen dagegen die durchgelassenen Strahlen aus mehreren benachbarten Lichtbestandtheilen, so erscheinen diese, nach ihrer Farbe neben einander gelegt, dem Auge als mehr oder weniger breites Band, dessen scheinbare Ausbreitung nicht der Spaltbreite, sondern der Verbreiterung des Spaltes proportional wächst. Der Anblick, welchen die auf diesen Bändern hervortretenden Lichtmaxima und Abstufungen gewähren, wird ebenfalls auf das Wesentlichste von der Spaltbreite bedingt, weil die mit der Verbreiterung des Spalts hinzukommenden Bilder die bereits vorhandenen theilweise überlagern. Bei allmählicher Verengerung des Spalts können daher ganze Gruppen neuer Linien sichtbar werden, die den Habitus des anfänglichen Spectrums gänzlich verändern. So lassen sich z. B. die breiten dem *Funkenspectrum des Yttriums* eigenthümlichen Bänder im rothen Theile des Spectrums durch Verengerung des Spalts in eine große Anzahl scharf gesonderter Linien auflösen, welche durch die Eigenthümlichkeit ihrer Lage und Intensität das charakteristischste Merkmal für die Gegenwart des Yttriums abgeben. Nächst der Spaltbreite ist die *Intensität der Lichtquelle* auf die charakteristische Ausbildung der Spectren vom erheblichsten Einfluß: In den ungeheueren Temperaturen des Flaschenfunkens erhitzte Dämpfe geben oft eine große Zahl von Linien, die bei den Hitzegraden des einfachen Funkens oder denen der nichtleuchtenden Gasflamme entweder noch gar nicht auftreten, oder zu lichtschwach sind, um für das Auge wahrnehmbar zu sein; dazu kommt noch, daß bei erhöhter Lichtintensität oft continuirliche Spectren erscheinen, in Folge deren sich viele der schwächeren, sonst durch Contrastwirkung deutlich hervortretenden Linien der Wahrnehmung mehr oder weniger entziehen. Die von KIRCHHOFF zuerst hervorgehobene Thatsache, daß die relative Intensität der einzelnen Linien bei Temperaturerhöhung der Lichtquelle sich nicht gleichmäßig ändert, ist Ursache, daß die im *Flammenspectrum* als die relativ schwächsten auftretenden Linien im *Funkenspectrum* nicht selten als die lichtstärksten erscheinen, wie dieß in besonders auffallender Weise bei dem *Lithium*spectrum der Fall ist. Andererseits begegnet man der auf den ersten Blick befremdenden Erscheinung, daß bei manchen Stoffen das Flammenspectrum an Schärfe und Linienzahl das Funkenspectrum bei Weitem übertrifft, daß z. B. im Funkenspectrum die für das Flammenspectrum so charakteristischen Linien des *Cäsiums* gar nicht und die des *Rubidiums* kaum zum Vorschein kommen. Es ist dieß indessen leicht begreiflich, wenn man erwägt, daß die weniger erhitzte glühende Flammensäule wegen ihrer umfangreichen Dimensionen dem Spalte Licht von erheblich größerer Intensität zuführt, als die auf die Funkenbahn beschränkte winzige Gassäule von unverhältnißmäßig höherer Temperatur. Diejenigen Stoffe, deren Spectren schon bei niederen Temperaturen zum Vorschein kommen, werden daher immer am zweckmäßigsten in der Gasflamme und nicht im Funken beobachtet; es gehören vornehmlich dahin diejenigen der Alkalien, alkalischen Erden, des Indiums, Thalliums und einige andere. Solche Spectren werden in vollendetster Ausbildung erhalten, wenn man die zu prüfenden Perlen, um die höchsten Temperaturen zu erzielen, an der nicht zu einem Oehr umgebogenen

außersten Spitze eines haarfeinen Platindrahtes in den Schmelzraum der nichtleuchtenden Flammen bringt.

Aus allen diesen Betrachtungen ergibt sich für die *praktische Verwerthung der Spectren* die Nothwendigkeit, die Funkentemperatur nicht innerhalb allzuweiter Grenzen variiren zu lassen und eine bei allen Beobachtungen beizubehaltende Spaltbreite zu wählen, bei der noch eine hinlängliche Sonderung der charakteristischen Linien erreicht wird, ohne daß eine allzugroße Lichtschwächung das deutliche Sehen beeinträchtigt. Wo es sich, wie immer in Laboratorien, um Beobachtung der Funkenspectren mit nur *einem* Prisma handelt, wird diesen Bedingungen in befriedigendster Weise genügt, wenn der Spalt bis zu dem Grade verengt wird, daß die beiden dem Chloryttrium eigenthümlichen Bänder im Roth sich bereits in deutlich unterscheidbare Liniencomplexe aufgelöst haben, wenn ferner der zum Flaschenfunken benutzte Inductionsstrom eine solche Stärke hat, daß die Schlagweite der Funken zwischen stumpf zugespitzten Platindrähten ungefähr 1 bis 2 cm beträgt.

Nach R. Bunsen (*Pogg.* 1875, **155**, 230 bis 252 u. 366 bis 384) genügt die verhältnißmäßig niedrige Temperatur der nichtleuchtenden Gasflamme nur bei dem kleineren Theil der einfachen Stoffe und ihrer Verbindungen, um für analytische Zwecke verwendbare Spectren zu erhalten; der bei Weitem überwiegende Theil der Elemente verwandelt sich in Dampf erst bei Hitzegraden, wie sie nur durch elektrische Glüherscheinungen hervorgebracht werden können. Bei Körpern, welche in der Flamme keine Spectren hervorbringen, ist man daher auf Funkenspectren angewiesen, deren Verwendung namentlich da nicht entbehrt werden kann, wo es sich in solchen Fällen um Aufsuchung neuer Elemente oder um zweifellose Nachweisung von Körpern handelt, die ihrem Verhalten nach einander so nahe stehen, daß die gewöhnlichen Reagentien zu ihrer Erkennung nicht ausreichen. Zur praktischen Verwerthung der Funkenspectren hat es bisher an einem einfachen Verfahren gefehlt, durch welches Funkenspectren mit derselben Bequemlichkeit wie Flammenspectren jederzeit hergestellt werden können. Bunsen beschreibt daher eine *Kette* und einen *Funkenapparat*, die eine solche Bequemlichkeit gewähren. Ferner fehlt es noch an Spectraltafeln, welche allen Anforderungen der Praxis genügen. Bunsen hat nun für die mit der größten Sorgfalt rein dargestellten *Chloride von Kalium, Rubidium, Cäsium, Thallium, Natrium, Lithium, Calcium, Strontium, Baryum, Magnesium, Erbium, Yttrium, Cerium, Lanthan, Didym*, sowohl die Flammenspectren als Funkenspectren und einige Absorptionsspectren schematisch dargestellt unter Beifügung der Linien des Luftspectrums, zur Vermeidung von Verwechslungen, und des Sonnenspectrums. Die Chlorverbindungen wurden vorgezogen, weil sie sich durch ihre Flüchtigkeit und die Leichtigkeit, womit sie herzustellen sind, besonders empfehlen. Ueberhaupt scheint es geboten, zur Erkennung der Elemente bestimmte Verbindungen derselben zu wählen, da das Spectrum eines Elements nicht immer unabhängig von der Verbindung ist, in der es sich befindet.

Die zahlreichen Beobachtungsresultate über die *Spectren glühender Gase und Dämpfe* sind in Zusammenhang gebracht worden von F. Zöllner (*Pogg.* **142**, 88; *J. B.* 1870, 183) in einer Abhandlung über den Einfluß der Dichtigkeit und Temperatur auf die Spectren glühender Gase, deren Hauptergebnisse Er selbst in folgenden Sätzen ausspricht: 1) Das Helligkeitsverhältniß zweier benachbarter Stellen eines discontinuirlichen Spectrums nimmt bei Vermehrung der leuchtenden Schichten oder bei Vergrößerung des Absorptionscoëfficienten *derselben* Schicht stetig bis zu demjenigen Werthe ab, welcher für dieselbe Wellenlänge und dieselbe Temperatur dem continuirlichen Spectrum eines für die gegebene Dicke vollkommen undurchsichtigen und schwarzen Körpers entspricht. Diese Abnahme des Helligkeits-

verhältnisses zweier unmittelbar aneinander grenzender Theile des Spectrums bei gleichzeitiger Zunahme ihrer Helligkeit muß sich dem Auge nothwendig zunächst als eine Verbreiterung der betreffenden Linie durch abnehmende Schärfe ihrer Ränder und dann allmählich als beginnende Continuität des ganzen Spectrums bemerklich machen. 2) Da in Gasen bei constanter Temperatur die Dichte proportional dem Drucke wächst, so muß bei steigendem Druck eine Verbreiterung der Spectrallinien stattfinden, welche allmählich in die Continuität des ganzen Spectrums übergeht. 3) Der Grund, warum die Spectren dichterer (fester oder flüssiger) Körper im Allgemeinen continuirliche sind, liegt darin, daß die Werthe des Absorptionscoëfficienten in solchen sehr viel größer als in gasförmigen sind. 4) Wird bei constanter Temperatur die Dichtigkeit eines glühendes Gases stetig vermindert, so muß auch die Zahl der Linien seines Spectrums vermindert und schließlich das ganze Spectrum im Allgemeinen auf nur *eine* Linie reducirt werden, deren Lage von der Natur und Qualität des Gases abhängt. 5) Wenn die Verschiedenheit zweier Spectren ein und desselben glühenden Gases eine solche ist, daß für Strahlen irgend einer Brechbarkeit einem Maximum des einen Spectrums ein Minimum des anderen entspricht, so müssen die den beiden Spectren zugehörigen Temperaturen verschieden sein. 6) Das Intensitätsverhältniß zweier benachbarter Stellen eines Spectrums ändert sich um so schneller mit der Dichtigkeit, je größer das Absorptionsvermögen daselbst ist. Da letzteres im Allgemeinen mit der Temperatur wächst, so verwandelt sich ein discontinuirliches Spectrum durch Steigerung der Dichtigkeit um so schneller in ein continuirliches, je höher die Temperatur des glühenden Gases ist. 7) Die Mitte einer durch Druckerhöhung verbreiterten Linie erleidet eine Verschiebung nach derjenigen Seite des Spectrums, auf welcher die größeren Werthe des Absorptionsvermögens des glühenden Gases liegen. Der größere Theil dieser Sätze ist bereits durch die Erfahrung der seitherigen Experimentaluntersuchungen im Voraus bestätigt.

Durch frühere eine mechanische Erklärung der Absorption des Lichts einschließende Betrachtungen von STOKES (*Ann. chim. phys.* [3] 62, 191, mitgetheilt von THOMSON; *J. B.* 1863, 108) ist A. WÜLLNER (*Pogg.* 120, 158; *J. B.* 1863, 108) veranlaßt worden, die Annahme, daß jedes Gas oder jeder dampfförmige Körper, der in niederen Temperaturen für bestimmtes Licht ein besonderes Absorptionsvermögen zeigt, bei genügend hohen Temperaturen dasselbe Licht vorzugsweise aussenden muß, weiter zu begründen und hat dieselbe für Jod durch die Beobachtung bestätigt gefunden. Siehe die auf S. 817 mitgetheilten übereinstimmenden neuesten Versuchsergebnisse bezüglich der Spectralerscheinungen des Jods.

Aus neuen Versuchsreihen folgert A. WÜLLNER (*Pogg.* 147, 321; *J. B.* 1872, 143), daß das *Bandenspectrum* eines Gases dem funkenlosen Uebergang der Elektricität, das *Linienspectrum* der eigentlichen Funkenentladung entspreche, die bei höheren Drucken dann eintritt, wenn der Widerstand der Gasmasse gegen den Uebergang der Elektricität dieselbe zur turbulenten Entladung auf dem kürzesten Wege zwingt. Das bei höheren Drucken stets auftretende continuirliche Spectrum wird lediglich durch Temperaturerhöhung erklärt. *Luft*, *Stickstoff* und *Wasserstoff* zeigen, so lange sie in weiten Röhren von der Elektricität continuirlich, d. h. in einem die ganze Röhre erfüllenden Lichtstrom durchsetzt werden, prachtvolle Bandenspectren, während *Sauerstoff* unter denselben Umständen überhaupt nur sehr schwach leuchtet und ein scheinbar continuirliches Feld im Gelb bis Blau des Spectrums zeigt. Bis gegen 250 mm Druck zeigte das Bandenspectrum des *Wasserstoffs* keine Spur von den drei hellen Wasserstofflinien. Bei diesem Druck beginnt eine eigenthümliche Entladungsart. Es springt nämlich aus der positiven Elektrode ein scharfer Funken hervor, der aber die negative nicht erreicht, sondern sich unterwegs in die funkenlose Entladung verwandelt. Sobald dieser Funken den Spalt des Spectroskops passirt, erscheint die Linie Hβ, erreicht er den Spalt nicht, so hat man nur das Bandenspectrum. Bei weiterer Drucksteigerung und vollkommener Ausbildung des Funkens erscheinen Hα und dann Hγ, während das Bandenspectrum verblaßt. — Das negative Glimmlicht war beim *Wasserstoff*

identisch mit dem Bandenspectrum, zeigte aber auch sehr hell drei Wasserstofflinien; beim *Stickstoff* erschien ebenfalls dessen Bandenspectrum mit etwas veränderten Helligkeitsverhältnissen und einigen Linien des Linienspectrums; *Sauerstoff* endlich zeigte ein Bandenspectrum, welches von dem der funkenlosen Entladung wesentlich verschieden war. Die Erscheinung bei letzteren beiden Gasen entsprach nicht ganz den Beschreibungen von Reitlinger und Kuhn (*Wien. Akad. Ber.*, 2. Abth., **61**, 408; *J. B.* 1870, 181).

Der *Wasserstoff*, welcher bei Drucken von 1 bis 7 atm untersucht wurde, ließ, wie auch Wüllner (siehe S. 814) gefunden hat, zuerst die Linie $H\gamma$, dann $H\beta$ verschwinden, welche durch ein breites Lichtband ersetzt werden, das sich später bei hohen Drucken zum continuirlichen Spectrum ausdehnt. E. Villari (*N. Arch. phys. nat.* **44**, 84, aus *Rendiconti del R. Instituto Lombardo* [2] 3, fasc. 14 u. 15; *J. B.* 1872, 146).

Die Intensität der hellen Spectrallinien von *Wasserstoff*, *Luft* und *Stickstoff* zwischen Elektroden wächst mit dem Druck, sie verbreitern sich und gegen 40 atm Druck verschwinden sie fast ganz in dem Spectrum, welches nahezu continuirlich wird. L. Cailletet (*Compt. rend.* **74**, 1282; *J. B.* 1872, 145).

Das Aussehen der *Gasspectren* ist nach E. Goldstein (*Berl. Akad. Ber.* 1874, 593; *J. B.* 1874, 153) wesentlich durch die Stromintensität und die mit ihr wachsende Temperaturerhöhung bedingt. Mit dem Steigen der Temperatur verbreitern sich die Linien eines Linienspectrums, während die Dichte des Gases ohne directen Einfluß ist.

Unter den zahlreichen Beobachtungen des *Nordlichtspectrums* von A. v. Oettingen (*Pogg. Ann.* **146**, 284), Cornu (*Compt. rend*, **74**, 390) Prazmowski (*Compt. rend.* **74**, 391), Secchi (*Compt. rend.* **74**, 583), Piazzi Smyth (*Compt. rend.* **74**, 597), Holden (*Sill. Am. J.* [3] 4, 423; *Phil. Mag.* [4] **44**, 478) geht aus den genauen Vergleichungen von H. C. Vogel (*Pogg.* **146**, 569; *J. B.* 1872, 148) fast zweifellos hervor, daß das Nordlichtspectrum als ein modificirtes *Luftspectrum* zu betrachten sei. Die hellste Linie des Nordlichts, sowie eine Reihe weniger heller, stimmen auffallend genau mit Linien des Eisenspectrums überein. — In dem Nordlicht vom 14. Okt. 1872 hat G. F. Barker (*Sill. Am. J.* [3] **5**, 81; *J. B.* 1873, 151) alle 7 bisher beobachteten Linien gleichzeitig gesehen und ihre Wellenlängen gemessen, während H. A. Rowland (*Instit.* 1873, 231; *J. B.* 1873, 151) nur die beiden äußersten und eine mittlere Linie bestimmen konnte.

Die *Absorptionspectren der Metalldämpfe* haben J. N. Lockyer und W. Ch. Roberts (*Lond. R. Soc. Proc.* **23**, 344; *J. B.* 1875, 124) bei höheren Temperaturen untersucht, indem Sie die Dämpfe in der röhrenförmigen Höhlung eines Kalkblocks durch ein Knallgasgebläse mit überschüssigem Wasserstoff zur Verhütung von Oxydbildung erzeugten. *Silber*dampf in 60 cm langer Säule gab ein cannelirtes Spectrum, ohne Absorption im Roth, mit völliger Absorption des Blau. Silberdampf, der in eine Atmosphäre von Wasserstoff austritt und sich zu feinen Partikeln verdichtet, erscheint im reflectirten Licht blau. *Kupfer* zeigte nur eine continuirliche Absorption in Blau. *Natrium* ließ nur die Natriumlinie *D* dunkel sehen, ohne Spur von Cannelirungen. Bei *Calcium* wurde kein Resultat erhalten. Bei *Aluminium* schien im Violett schwache Absorption aufzutreten, wenn die Temperatur so hoch war, daß das Flammenspectrum anfing bemerklich zu werden. *Zink* bot einige noch genauer zu untersuchende Besonderheiten. *Cadmium* gab eine entschiedene Absorption im Blau und eine schwache, bei niederer Temperatur nicht bemerkte im Roth. *Mangan* hat ein cannelirtes Spectrum mit continuirlichen Absorptionen in Blau und Roth. Galvanisch niedergeschlagenes *Eisen* gibt eine leichte continuirliche Absorption im Blau; *Kobalt* desgleichen noch schwächer; *Nickel* genau wie das Vorige. *Chrom* konnte nur in sehr kleiner Quantität verflüchtigt werden, zeigte aber ein feines cannelirtes Spectrum. *Zinn* erzeugt eine starke Absorption im Blau, eine schwächere im Roth, ohne Spur von Cannelirungen. *Antimon*, das bei niedrigerer Temperatur das nachher zu erwähnende Bandenspectrum zeigte, gab bei dieser hohen nur Absorption im Blau, welche Ausnahme vielleicht davon herrührt, daß das bei niederer Temperatur angewandte Metall unrein war. Das Absorptionsspectrum des *Wismuths* ist sehr ähnlich dem des Jods bei schwacher Rothgluth; es zeigt erst eine continuirliche Absorption im Blau, auf der minder brechbaren Seite scharf ab-

geschnitten, und dann eine Cannelirung durch Grün bis *D*. *Blei* zeigte erst eine Absorption beider Enden des Spectrums; bald darauf wurde das ganze Spectrum ausgelöscht, wiewohl hier besonders für Wasserstoffüberschuß gesorgt worden war. *Thallium* zeigte die charakteristische Linie glänzend. Sein Dampf blieb noch 5 Minuten nach Unterbrechung des Knallgasstroms glühend. *Gold* wurde nur in sehr geringer Menge verflüchtigt, zeigte aber deutlich Absorption im Blau und Roth ohne Cannelirungen. *Palladium* gab nur Absorption im Blau. *Selen* gab ein cannelirtes Spectrum. *Jod* gibt eiu cannelirtes Spectrum bis in's Violett hinein, wo bei niedrigeren Temperaturen völlige Auslöschung stattfindet. Vorher hatte J. N. Lockyer (*Lond. R. Soc. Proc.* **22**, 374; *J. B.* 1874, 162) folgende *Absorptionsspectren von Elementdämpfen* beobachtet bei leichter Erhitzung im Wasserstoffstrom: Bei *Kalium* zeigten sich einzeln oder gleichzeitig Absorption a) der Linie nächst *D*, b) continuirliche im ganzen Spectrum, c) gleichzeitige continuirliche im Roth und Blau, d) continuirliche von der genannten Linie an, entweder nach der einen oder nach der anderen Seite, e) das neue von Roscoe und Schuster (siehe unten) beobachtete Spectrum. An *Natrium* wurde einzel oder gleichzeitig Absorption beobachtet a) der *D*-Linie, b) continuirliche im ganzen Spectrum, c) continuirliche von *D* aus nach der einen oder anderen Seite, d) das neue Spectrum (siehe unten). Bei *Zink* und *Cadmium* continuirliche Absorption im Blau; bei *Antimon* ein neues cannelirtes Spectrum mit Absorption im Blau (vergl. oben) bei Phosphor deßgleichen, jedoch unsicher; bei *Schwefel* ein schon von Salet (*Compt. rend.* **73**, 559; **74**, 865; *J. B.* 1871, 165; 1872, 141) beobachtetes cannelirtes Spectrum; ebenso bei *Arsen*, wo die Beobachtung noch bestätigt werden muß; bei *Jod* ein im Grün cannelirtes Spectrum mit einem starken Absorptionsband im Violett an einer Stelle, wo bei gewöhnlicher Temperatur keine Absorption zu bemerken ist. — Noch früher waren die *Absorptionsspectren von Kalium- und Natriumdampf* bei niedriger Temperatur beobachtet worden von H. E. Roscoe und A. Schuster (*Lond. R. Soc. Proc.* **22**, 362; *J. B.* 1874, 161), indem das Metall in ein wasserstoffgefülltes Rohr eingeschlossen und leicht erhitzt wurde. Der grüne Dampf des *Kaliums* gab bei Anwendung von Kalklicht ein dem Joddampf ähnliches Absorptionsspectrum. Erst erschien eine Bändergruppe (α) im Roth, dann 2 Gruppen (β) und (γ) zu beiden Seiten der Natriumlinie *D*, wovon γ etwas dunkler als β und sämmtlich nach dem rothen Ende hin schattirt. — In einem eisernen, an beiden Enden durch Spiegelglasplatten geschlossenen Rohr gibt bis zu Rothgluth erhitzter Kaliumdampf in einem Wasserstoffstrom ein breites Absorptionsband im Grüngelb an der Stelle von γ; während das ganze Roth absorbirt ist. — Natriumdampf gibt bei niederer Temperatur zuerst eine Bänderreihe γ im Blau, bald darauf erschienen Bänder (α) in Roth und Gelb bis zur *D*-Linie; darauf erbreiterten sich die *D*-Linien und verdeckten eine Reihe feiner Streifen (β) im Orange. Alle sind nach Roth hin abgetönt. In der Rothglühhitze wurden der ganze rothe, der grüne und theilweise der blaue Abschnitt des Spectrums absorbirt. Die *D*-Linien sind beträchtlich erbreitert und in dem verbleibenden Stückchen Grün befindet sich ein Absorptionsband, das der doppelten Natriumlinie entspricht, die an Stärke der *D*-Linie folgt.

Die charakteristischen *Absorptionsspectren der durch Schwefelammonium fällbaren Metalle* hat H. W. Vogel (*Deutsche Ges. Ber.* 1875, 1533; *J. B.* 1875, 125), beschrieben und hierauf einen Gang der qualitativen Analyse solcher Niederschläge gegründet. *Mangan* ist als Uebermangansäure in 1 : 250000 der Verdünnung noch an dem stärksten der fünf Absorptionsstreifen zwischen *F* und *D* zu erkennen. Neben großen Mengen Eisenvitriol und Chromalaun kann Manganvitriol deutlich erkannt werden, wenn die Lösung mit KOH niedergeschlagen, eine Probe des Niederschlags mit NO^3H gekocht und etwas PbO^2 zugeschüttet wird. Unter den Salzen des *Urans* zeichnet sich das Chlorür und die Salze des UO^4H^4 durch charakteristische Absorptionsstreifen im Grün und namentlich im Orange aus, welche in jedem löslichen Uransalz erhalten werden, wenn dasselbe durch Zusatz von etwas Zink und Salzsäure in UCl^4 verwandelt wird. *Kobalt* verräth sich am leichtesten als Kobalthydrat, wie es durch Kali oder Natron in Kobaltsalzlösungen niedergeschlagen wird, so lange dieser Niederschlag noch nicht höher

oxydirt ist. Es verschluckt die ganze blaue Seite des Spectrums von *E* ab und gibt einen stärkeren Absorptionsstreifen bei *C* und einen schwächeren auf *D*. Nickel hindert die Reaction nur wenig, wohl aber Chromoxyd und Eisenoxyd bei zehnfacher Menge. *Nickel* wird am leichtesten durch den Absorptionsstreifen auf *D* erkannt, den Nickeloxydulammon zeigt, doch ist auch diese Reaction in Mischungen mit Chrom und Kupfersalzen wenig deutlich. *Chrom* gibt sich in seinen violetten wie grünen Oxydsalzen durch Auslöschung des Gelb und einen verwaschenen Absorptionsstreifen auf *D* deutlich zu erkennen. Bei Lampenlicht zeigt sich noch ein scharfer Strich jenseits *C*. Bei Anwesenheit großer Mengen von Eisenoxydsalz reducire man die Flüssigkeit mit Zink und Salzsäure, um dann den Streifen auf *D* wahrzunehmen. *Eisen*oxydsalze lassen sich spectroskopisch leicht erkennbar machen durch ihre Rhodanammonreaction. Bei starker Färbung von Seiten anderer Metalle schüttele man mit Aether, der das Rhodaneisen mit violetter Farbe löst und einen breiten verwaschenen Schatten auf Grün und Gelb erzeugt. *Zink*salze haben keine charakteristische Spectralreaction. *Thonerde*salze färben sich mit Fliedertinctur und Malventinctur sehr intensiv, unter Entstehung eines Absorptionsstreifens auf *D*.

Das Absorptionsspectrum des *reinen Chlorgases* ließ sich schon beobachten, wenn das Drummond'sche Licht eine Säule von 1·50 m Länge durchlaufen hat und dann durch ein Spectroskop mit 2 Prismen betrachtet wird; noch glänzender entfaltete es sich, wenn das sorgfältig gereinigte Gas ein Rohr von 4·68 m Länge erfüllte. Das Spectrum, welches sich bis ins Violett erstreckt, ist vom rothen Ende bis *D* continuirlich, von da bis ins Violett, das größtentheils ganz absorbirt ist, erstreckt sich ein Bandenspectrum von unregelmäßiger Vertheilung und wechselnder Intensität. D. Gernez (*Compt. rend.* **74**, 660; *J. B.* 1872, 138).

Das Absorptionsspectrum des *Jods* ist schon von Plücker (*J. B.* 1863, 109, [1]) beobachtet und von R. Thalén (*Pogg.* **139**, 503; *J. B.* 1870, 174) näher untersucht worden. Die Absorption trifft nur die zwischen Roth und Grün gelegene Hälfte des Spectrums, und selbst wenn die Absorption ein Maximum erreicht und diese ganze Hälfte continuirlich verschwunden ist, hält sich der violette Theil ohne die geringste Veränderung. Daher die violette Farbe dieses Dampfes. Bei mäßiger Absorption bilden die Streifen *mehrere* mit einander vermengte Reihen, in deren jeder die Streifen nicht äquidistant sind, sondern sich mit wachsender Wellenlänge von einander entfernen. Jeder Streifen läßt sich auflösen in mehrere sehr feine Striche, welche unter sich mehr oder weniger regelmäßige Gruppen bilden. Durch geeignete Einrichtung der Geissler'schen Röhre gelang es Salet (*Compt. rend.* **75**, 76; *J. B.* 1872, 141) das Spectrum erster Ordnung des *Jods* hervorzubringen, welches genau die negative Ergänzung zu dem vorerwähnten Absorptionsspectrum bildet. Es besitzt sehr verwaschene helle Banden im Anfang des Blau und am Ende des Indigo, die bei stärkerem Druck lichtstärker werden und dann von den Linien des zweiten Spectrums begleitet sind. Das Licht der Röhre ist in der Kälte broncegelb, in der Hitze blauviolett. Eine Elektricitätsquelle von geringer Spannung ist zur Ergänzung dieses sehr lichtschwachen Spectrums erforderlich.

*Jod*dampf kann bis zur Rothgluth wie ein fester oder flüssiger Körper erhitzt werden, d. h. er sendet bei hohen Temperaturen Strahlen von niedriger Brechbarkeit aus und gibt ein continuirliches Spectrum. G. Salet (*Compt. rend.* **74**, 1249; *Pogg.* **147**, 319; *J. B.* 1872, 141).

Körper wie *Brom* und *Jod*, die in Gasform nicht einzelne kräftig hervortretende, sondern zahlreiche feine Absorptionslinien haben, lassen in Lösungen keine Absorptionserscheinung erkennen. D. Gernez (*Compt. rend.* **74**, 465; *J. B.* 1872, 138).

Die *chlorige* und die *Unterchlorsäure* in Gasform zeigen deutliche Absorptionslinien nur im Blau und Violett, welche Farben sie im flüssigen Zustand, sowie in concentrirter Lösung vollständig absorbiren. Wenn man aber in das Lösungsmittel (am besten Chloroform) nur wenige Gasblasen der Säure eintreten läßt, so daß es kaum gefärbt wird, so kann man die Absorptionsstreifen im Blau und Violett erkennen. D. Gernez (*Compt. rend.* **74**, 465; *J. B.* 1872, 138).

Die sorgfältig gereinigte *unterchlorige Säure* gibt in einer Dicke von 1 m dasselbe Absorptionsspectrum, das die chlorige Säure und die Unterchlorsäure in der Dicke von einigen cm geben. Die Lösung derselben in Wasser läßt die hauptsäch-

lichsten Streifen des Gasspectrums wieder erkennen. D. Gernez (*Compt. rend.* 74, 803; *J. B.* 1872, 139).

Der Dampf von *Einfach-Chlorjod* bei 40° gibt schon bei einer Dicke von 30 cm ein Absorptionsspectrum von etwa 20 feinen Linien, von nahezu gleicher Stärke, deren Abstand vom äußersten Roth, wo sie beginnen, bis etwa jenseits *D*, wo sie endigen, ein wenig abnimmt. Zwei andere ziemlich starke Linien erscheinen noch im Gelb. D. Gernez (*Compt. rend.* 74, 660; *J. B.* 1872, 139).

Einfach-Bromjod hat in einer Dicke von 80 cm einen himbeerfarbigen Dampf. Das Absorptionsspectrum hat den Charakter von denjenigen des Broms und Jods, mit sehr feinen Linien im Roth, Orange und Gelb. Es unterscheidet sich aber von demjenigen, welches durch zwei hintereinander gelegte gleichlange bez. mit Brom und mit Jod gefüllte Röhren erzeugt wird. D. Gernez (*Compt. rend.* 74, 1190; *J. B.* 1872, 140).

Wenn man in einem Porcellanrohr von 50 cm Länge *Schwefel* schmilzt und zum Sieden bringt, so zeigt das Spectroskop mit 2 Prismen am durchgegangenen Drummond'schen Licht bei Beginn der Dampfentwicklung eine vom Violett beginnende allmähliche Auslöschung des Spectrums, die bis zum Roth, Linie *C*, fortschreitet. Während dieser Zeit sind keinerlei Absorptionsstreifen bemerkbar. Bei weiterer Erhitzung tritt die enorme Ausdehnung des Dampfes ein und damit erscheinen allmählich wieder das Gelb, Grün, Blau und Violett und in letzteren beiden Farben die Liniengruppen. D. Gernez (*Compt. rend.* 74, 803; *J. B.* 1872, 139). — Im Absorptionsspectrum des *Schwefels*, für welches ein weißglühender Platindraht als Lichtquelle benutzt wurde, stimmten die auffallendsten dunklen Streifen mit den hellen des in der Wasserstoffflamme brennenden Schwefels überein und hatten wie diese ihr Maximum auf der brechbarsten Seite. G. Salet (*Compt. rend.* 74, 865; *J. B.* 1872, 141).

Selen bei 700° in einer trockenen Kohlensäureatmosphäre verdampft absorbirt in einer Dicke von 25 cm alle Strahlen vom Violett bis zum Roth bei *C*, ohne daß während der mit der Verdampfung fortschreitenden Auflösung dunkele Linien wahrzunehmen wären. Der überhitzte Dampf läßt das Spectrum wieder erscheinen mit Liniengruppen im Blau und Violett. Eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Absorptionsspectrum der selenigen Säure kann dem Vorhandensein dieser Verbindung *nicht* zugeschrieben werden. D. Gernez (*Compt. rend.* 74, 1190; *J. B.* 1872, 139).

Tellur in einem 2 bis 3 cm weiten Rohr von grünem Glas und in einer Kohlensäureatmosphäre bis beinahe zum Schmelzpunkt des Glases erhitzt gibt einen goldgelben Dampf mit brillantem Absorptionsspectrum, gegen Roth hin ausgedehnter als das von Schwefel und Selen, mit feinen Liniensystemen von Gelb bis ins Violett. — *Einfach-Chlortellur* wird durch Einwirkung von trockenem Chlor auf Tellur in einem engen Rohr als schwarze, in der Rothglühhitze flüssige und in gelbe Dämpfe sich verflüchtigende Masse erhalten. Schon in 1 cm Dicke gibt der Dampf ein besonders im Orange und Grün schön und eigenthümlich entwickeltes Absorptionsspectrum. *Einfach-Bromtellur* gibt einen violetten Dampf mit den bemerkenswerthesten Spectrallinien in Roth und Gelb. D. Gernez (*Compt. rend.* 74, 1190; *J. B.* 1872, 140).

Der Dampf des braunen *Chlorselens* gibt ein Spectrum mit Linien, die auf der Grenze von Grün und Blau beginnen und sich bis ins äußerste Violett fortsetzen, während *Bromselen* in derselben Dicke von 10 cm Systeme von fast gleich abstehenden Linien gibt. D. Gernez (*Compt. rend.* 74, 1190; *J. B.* 1872, 140).

Die *selenige Säure* gibt sofort nach der Verdampfung ihr im Roth continuirliches, im übrigen Theil, namentlich im Blau und Violett reich mit Absorptionslinien ausgestatteten Spectrum. D. Gernez (*Compt. rend.* 74, 803; *J. B.* 1872, 139).

Flüssige Untersalpetersäure läßt nach A. Kundt (*Pogg.* 141, 157; *J. B.* 1870, 172) im Grünen bis rothen Theil des Spectrums drei bis fünf matte schwarze Banden erkennen, die mit stark ausgeprägten Liniengruppen des Dampfspectrums zusammenfallen. — Durch Anwendung der Säure bei niedriger Temperatur, wobei sie schwächer gefärbt ist, konnte D. Gernez (*Compt. rend.* 74, 465; *J. B.* 1872, 137) diese Coincidenz auch noch in den grünen und blauen Theil des Spectrums hinein verfolgen; ebenso durch Lösung der wasserfreien Säure in wasserfreiem Benzin, Nitrobenzin, Schwefelkohlenstoff oder Chloroform. Bei geeigneter Verdünnung wird nur der violette Theil des Spectrums total absorbirt, während der übrige Theil dem Absorptionsspectrum des Dampfs völlig entspricht, nur daß die Streifen mehr verwaschen sind.

Die Schärfe derselben nimmt zu, je durchsichtiger die Lösung und je intensiver die Lichtquelle wird.

Die hellen Linien im *Kohlenstoffspectrum* zwischen den Wellenlängen 4677 u. 5635 hat W. M. Watts (*Phil. Mag.* [4] 48, 369, 456; *J. B.* 1875, 122) sehr genau bestimmt. Die Kohlenstoffflamme wurde durch ölbildendes Gas und Sauerstoff mit dem Knallgasbrenner hergestellt. Hierbei hat man es wirklich mit dem Kohlenspectrum und nicht mit demjenigen eines Kohlenwasserstoffs oder einer anderen Kohlenstoffverbindung zu thun, weil dasselbe Spectrum von den Sauerstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffverbindungen der Kohle geliefert wird. Von den früher von Watts (*Phil. Mag.* [4] 38, 249; *J. B.* 1869, 176) beschriebenen 4 Kohlenstoffspectren bleiben jetzt nur noch zwei. Denn das als zweites Kohlenstoffspectrum bezeichnete, in Geissler'schen Röhren mit Kohlenoxydgas, Kohlensäure oder ölbildendem Gas erhaltene Spectrum verschwindet und macht dem ersten Kohlenstoffspectrum Platz, wenn man nach A. Schuster's (*Pogg.* 147, 106; *J. B.* 1872, 142) Vorgang allen Sauerstoff ausschließt. Ebenso ist nach Watts (*Phil. Mag.* [4] 45, 81; *J. B.* 1873, 150) das Bessemerspectrum zu streichen.

Die *Absorptionsspectren gefärbter Stoffe*, wie des Bluts, der Chlorophyllmodificationen und sonstiger Farbstofflösungen sind auch zur Erkennung und Bestimmung der letzteren angewandt worden.

Auch flüchtige organische Verbindungen können Absorptionsspectren geben. Das trockene *Alizarin* z. B. gibt vorsichtig erhitzt im mittleren Theil des Spectrums feine gleichabständige Liniengruppen. D. Gernez (*Compt. rend.* 74, 1190; *J. B.* 1872, 140).

Phosphorescenz und Fluorescenz.

Licht von größerer Brechbarkeit kann in solches von geringerer umgewandelt werden. Denn Lichtstrahlen werden von dunklen Körpern absorbirt und als dunkle Wärmestrahlen wieder ausgesandt. Die Möglichkeit einer Umkehrung dieses Vorganges hat Tyndall nachgewiesen, indem er durch die dunklen Wärmestrahlen des elektrischen Lichts, welche aus einer völlig undurchsichtigen Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff austraten, Metalle zum Glühen brachte, und hat dieser Art von Umwandlung dunkler Wärme in Licht den Namen *Calorescenz* gegeben. Durch Umwandlung der ultravioletten Strahlen in solche des Lichtspectrums kommen die Erscheinungen der *Phosphorescenz* und der *Fluorescenz* zu Stande.

Phosphorescenz. Die Sulfide von Calcium, Baryum, Strontium, dann Diamant, Flußspath und andere Körper leuchten einige Zeit im Dunklen, wenn sie den Sonnenstrahlen ausgesetzt waren. Das Licht ist röthlich, bläulich, grünlich, je nach der chemischen Beschaffenheit des phosphorescirenden Körpers. Entwickelt man dasselbe, so erhält man ein vollständiges Lichtspectrum vom Roth bis zum Violett. — Fixirt man eines der erstgenannten Salze auf einem Papierstreifen und läßt dasselbe durch das Sonnenspectrum beleuchten, so erscheint dieß Spectrum weit über das violette Ende hinaus ausgedehnt, und man findet, daß nach der Insolation nur solche Stellen hell bleiben, welche von blauen, violetten oder ultravioletten Strahlen getroffen werden. — Betrachtet man das Sonnenspectrum, welches über Strontiumsulfat ausge-

breitet ist, durch ein Prisma, so erscheinen die Farben von *A* bis *G* einfach, hingegen entwickeln sich die zwischen *G* und *H* und die über *H* hinaus liegenden Lichtschimmer überall in vollständige Lichtspectren. Somit sind die violetten und ultravioletten Strahlen durch die Einwirkung des Salzes in Strahlen von geringerer Brechbarkeit umgewandelt.

Erwärmt man den phosphorescirenden Körper, so steigert sich sein Glanz, aber die Quantität des in ihm durch die Betrachtung hervorgerufenen Lichtes ist dadurch nicht vermehrt worden, denn die Dauer des Lichts nimmt in demselben Verhältnisse ab, wie die Lichtstärke sich vermehrt. Ebenso müssen bei der einfachen Insolation die dunklen Wärmestrahlen und die zwischen den Linien *A* und *G* auffallenden Strahlen des sichtbaren Spectrums wirken: sie steigern den Glanz durch Erwärmung und beschleunigen die Emission des Phosphorescenzlichts, so daß bei der Insolation des Körpers schließlich ein Gleichgewichtszustand eintritt, wo alles in bestimmter Zeit durch die chemischen Strahlen in ihm erzeugte Licht wieder ausgesandt wird. Schließt man die Wirkung der Wärmestrahlen durch ein violettes Glas aus, so läßt sich die Ansammlung des phosphorescirenden Lichts weiter treiben. Auch folgt, daß das elektrische und Magnesiumslicht, welches reich an violetten und ultravioletten Strahlen ist, mit Vortheil zur Erzeugung der Phosphorescenz verwendet werden kann. In der That ruft man sehr leicht Phosphorescenz hervor, wenn man die zu beleuchtenden Substanzen in GEISSLER'schen Röhren eingeschlossen in den Inductionsstrom einschaltet.

Die Phosphorescenz beschränkt sich auf feste Körper und Gase. (Nach G. RECKNAGEL's *Experimentalphysik* 1876, 801 bis 803).

Durch einen besonderen Apparat, das Phosphoroskop von ED. BECQUEREL wurden *Kalkspath*, *Glas*, *Korund* als phosphorescirend nachgewiesen, obwohl das Nachleuchten bei ersterem nur $^1/_3$ Secunde, bei letzterem nur einige Hundertel einer Secunde beträgt.

Fluorescenz. Fallen Sonnenstrahlen auf einen *Flußspathkrystall*, so bemerkt ein Auge, welches sich ungefähr in der Erweiterung der bestrahlten Fläche befindet, ein besonders helles blaues oder grünliches Licht, welches von den ersten Schichten des Krystalls aus nach allen Seiten hin diffundirt. Die gleiche Erscheinung in gelbgrünem Lichte zeigt *Uranglas*. Lösungen von *schwefels. Chinin* in verdünnter Weinsäure oder Schwefelsäure fluoresciren blau, Lösungen von *Chlorophyll* in Weingeist roth. — Bei der Beleuchtung durch ein Sonnenspectrum werden auch hier, wie STOKES (*Phil. Mag.* (4) 4, 388; *Pogg.* 87, 480; *J. B.* 1852, 140) nachgewiesen hat, die stärker brechbaren Strahlen und die ultravioletten Strahlen von den ersten Schichten des fluorescirenden Körpers absorbirt, in minder brechbare Strahlen umgesetzt und wieder ausgestrahlt. — Wurde ein Streifen Papier mit Chininsulfat bestrichen und durch das Sonnenspectrum beleuchtet, so gab jede Stelle, an welcher Fluorescenz bemerkt wurde, zusammengesetztes Licht. Dasselbe entwickelte sich nämlich durch ein zweites Prisma in ein Lichtspectrum, welches alle, links von der beobachteten Stelle liegenden Lichtstrahlen geringerer Brechbarkeit enthielt. Am leichtesten gelingt die Hervorrufung auch der Fluorescenzerscheinungen mittels des *elektrischen Kohlelichts*, welches sehr reich an ultravioletten Strahlen ist und welches man noch durch violettes Glas von den Strahlen geringerer Brechbarkeit befreien kann. — Die Fluorescenz hört zugleich

mit der Beleuchtung auf und unterscheidet sich dadurch von der ihr sehr verwandten Erscheinung der Phosphorescenz. (Nach G. RECKNAGEL's *Compendium der Experimentalphysik* 1876, 803).

Nach einer Notiz zur *Geschichte der Fluorescenz* von G. BERTHOLD (*Pogg.* 1876, **158**, 620) haben schon im vorigen Jahrhundert A. KIRCHNER, R. BOYLE, J. NEWTON, CHR. WOLFF und E. WÜNSCH Beobachtungen über die Fluorescenz eines Aufgusses des lignum nephriticum, am Griesholz, gemacht und hat insbesondere FR. M. GRIMALDI mit gewohnter Exactheit die Erscheinung beobachtet und beschrieben und bereits eine entsprechende Erklärung gegeben. Nach MUSCHENBROEK zeigt das Petroleum, nach MURRAY die innere Rinde der Esche dieselbe Erscheinung. GÖTHE hat die Fluorescenz eines Aufgusses der inneren Rinde der Roßkastanie beschrieben. DÖBEREINER hat die Fluorescenz an einem Aufgusse des lignum Quassiae, am Jamaikanischen Bitterholze nachgewiesen. Trotzdem blieb die Erklärung der Erscheinung in Dunkel gehüllt bis D. BREWSTER, J. HERSCHEL und besonders G. STOKES die Erscheinungen einer erneuten Untersuchung unterwarfen und der Letztgenannte, der auch den Namen Fluorescenz in die Wissenschaft einführte, die Theorie derselben gab.

Das derivirte *Spectrum des Fluorescenzlichts* ist nach einer neuen Methode von O. LUBARSCH (*Pogg.* **153**, 420; *J. B.* 1874, 156) beobachtet worden, bei welcher Gelegenheit auch *alkoholischer Palisanderholzextract* und *Diazoresorufin*, ein Derivat des Resorcins, als fluorescirend erkannt wurden. Es ergaben sich folgende drei Gesetze: 1. Für jede fluorescirende Substanz gibt es nur bestimmte erregende Strahlen. 2. Die Farbe des Fluorescenzlichtes hängt von dem einfallenden Lichte ab und folgt dem STOKES'schen Gesetze (siehe S. 820 u. S. 823). 3. Die brechbarsten Strahlen des durch Sonnenlicht erregten Fluorescenzlichtes entsprechen der Stelle des Absorptionsmaximums, wenn die Fluorescenz eine *einfache* ist. Verschiedene Körper (z. B. Palissanderholzextract, Orseille in Aether und alkoholische Lackmustinctur) zeigen nämlich eine doppelte oder mehrfache Fluorescenz, herrührend von verschiedenen Strahlengruppen des erregenden Lichts. Dieselbe kann durch prismatische Analyse (mit gekreuzten Prismen) aufgefunden werden und scheint auch Chlorophyll zu diesen Körpern zu gehören, wahrscheinlich aber aus einer Mischung verschiedener einfach fluorescirender Substanzen zu bestehen.

Beobachtungen über die *Fluorescenz* und Absorptionsspectren von *Anthracen, Chrysogen, Thallen, Chrysen* und *Pyren* hat neuerdings H. MORTON (*Pogg.* 1875, **155**, 551 bis 579) zusammengestellt, nachdem Er (*J. B.* 1872, 150; 1873, 158; 1874, 160) über die genannten Körper schon früher Mittheilungen gemacht hatte.

Sehr umfassende Experimentaluntersuchungen über *Fluorescenz* sind ausgeführt worden von E. HAGENBACH (*Pogg.* **141**, 245; **146**, 65, 232, 375, 508; Jubelbd. 1874, 303; *J. B.* 1870, 171; 1872, 149; 1874, 155). Das Augenmerk war besonders auf drei Punkte gerichtet: die Angabe der Grenzen und Maxima der Fluorescenz, die Ermittelung des Absorptionsspectrums für die fluorescirenden Substanzen und die Spectraluntersuchung des Fluorescenzlichtes. Folgende Stoffe wurden untersucht: 1. Morinthonerdelösung, 2. Naphtalinroth, 3. oxydirtes Brasilin, 4. salpeters. Chrysanilin, 5. Thiomelansäure, 6. Kienrußauszug, 7. Amid der Phtalsäure, 8. Stechapfelsamenextract, 9. Extract des Samens von Peganum Harmala, 10. Amid der Terephtalsäure, 11. schwefelsaures Chinin, 12. Aesculin, 13. Fraxin, 14. Aufguß des Griesholzes, 15. Quassiatinctur, 16. Sandelholzextract, 17. Lackmus, 18. Curcumatinctur, 19. Malzzucker, 20. Sandarak, 21. Guajak, 22. Purpurin, 23. Orseille, 24. Safflor, 25. Dichloranthracen, 26. Photen, 27. Petroleum, 28. Disulfanthrachinon, 29. Flußspath, 30. Uranglas, 31. salpeters. Uranoxyd, 32. gewöhnliches Glas, 33. Phtaleïn des Resorcins,

34. Fluoranilin, 35. Baryumplatincyanür, 36. Blattgrün. An letztem wurde nachgewiesen, daß im Fluorescenzspectrum des alkoholischen Auszugs die Maxima im Vergleich zu denen des ätherischen Auszugs etwas nach der rothen Seite hin verschoben erscheinen und daß das die beiden Maxima trennende Maximum beim Aetherauszug deutlicher ausgesprochen ist. Beim festen Chlorophyll fand Er jetzt auch Fluorescenz, wenn auch schwächer als beim gelösten. Das Spectrum desselben zeigte sich weniger ausgedehnt und merklich nach der Seite geringerer Brechbarkeit hin verschoben. — Das *Photen* wurde optisch als identisch mit dem *Anthracen* erkannt und letzterer Körper im festen Zustand genauer als früher geprüft. Es fanden sich 7 Maxima im Fluorescenzspectrum. Auch die blauviolett fluorescirenden Lösungen dieses Stoffs in Alkohol, Aether und Benzin wurden untersucht und bei ihnen dieselbe Verschiebung der Maxima nach dem violetten Ende hin bemerkt, die auch H. Morton (*Ann. Chemist* 3, 81; *Chem. News* 26, 199, 272; *J. B.* 1872, 150) fand; doch schreibt Hagenbach im Gegensatz zu Diesem auch dem *reinen* Anthracen das Spectrum mit 6 bis 7 Maximis zu, hat dagegen Absorptionsstreifen in den Lösungen desselben nicht entdecken können. Ferner wurde die schmutziggrüne Fluorescenz des *Dyphenylamins* untersucht. Auch am gewöhnlichen weißen *Papier* fand Hagenbach eine weißliche, merklich andauernde, also phosphorescenzartige Fluorescenz, die bei der Linie *b* beginnt, in der Gegend von *G* ein Maximum erreicht und sich bis ins Ultraviolette hinein erstreckt. Das Fluorescenzspectrum hat zwei ziemlich starke durch ein Minimum getrennte Maxima. —

Ferner wurden noch untersucht die *Platincyanüre* folgender Körper: Kalium, Natrium, Kalium-Natrium, Ammonium, Natrium-Ammonium, Baryum, Strontium, Strontium-Kalium, Calcium, Kalium-Calcium, Magnesium. Ihre Fluorescenzerscheinungen sind sehr mannigfach, da jedes Salz mehrere Hydrate liefert, die in Bezug auf Körperfarbe wie auf Fluorescenz verschieden sind. Ihre Körperfarbe wird hauptsächlich von der Absorption der Fluorescenz erregenden Strahlen bedingt. Die meisten haben auch schöne Oberflächenfarben.

Wie auch schon Stokes gezeigt hatte, tritt überall, wo die Strahlen Fluorescenz erregen, eine entsprechende Absorption ein und bei den fluorescirenden Körpern entspricht im Allgemeinen jeder Absorption auch Fluorescenz, während dieß durchaus nicht so zu sein brauchte, da ja sonst bei gefärbten Flüssigkeiten sehr häufig Lichtabsorption ohne entsprechende Fluorescenz vorkommt.

In Betreff der Ausdehnung der Spectren des Fluorescenzlichts oder der *Fluorescenzspectren* sind die Unterschiede sehr groß; die kleinste Ausdehnung hat wohl das des Chlorophylls, eine sehr bedeutende diejenigen der Thiomelansäure, des Disulfanthrachinons, des Flußspaths. Fluorescenzspectren zeigen vielfach Intermittenz in der Lichtstärke, welche durch die Anzahl der Maxima charakterisirt ist. So finden sich 8 Maxima beim salpeters. Uranoxyd; 6 beim Dichloranthracen, Photen und Petroleum; 5 beim Uranglas und den Kienrußextracten; 3 deutlich bei der Guajaklösung, weniger deutlich beim Fluoresceïn und Fluoranilin; 2 deutlich beim alkoholischen Lackmusauszug, bei Orseillelösung und bei der frischen ätherischen Blattgrünlösung, weniger deutlich ausgesprochen beim oxydirten Brasilin, dem Amid der Terephtalsäure, dem schwefels. Chinin, dem Aesculin, dem Fraxin, der Curcumatinctur, dem Purpurin und dem Dichloranthracen; nur 1 Maximum, also keine Intermittenz in der Lichtintensität zeigen die Fluorescenzspectren der Morinthonerdelösung, des Naphtalinroths, des salpeters. Chrysanilins, der Thiomelansäure, des Phtalsäureamids, des Malzzuckers, der weingeistigen Sandaraklösung, des Fluß-

spaths. Der Grad des Helligkeitsunterschieds zwischen Maxima und Minima ist außerordentlich verschieden; sehr deutlich und scharf ausgeprägt wie einzelne abgegrenzte helle Streifen sind die Maxima im Fluorescenzspectrum des salpeters. Urans; während andererseits beim Fluoresceïn, das in Bezug auf Fluorescenzfarbe dem salpeters. Uran sehr nahe steht, die Unterschiede in der Helligkeit nur schwer bemerkbar sind. — In manchen der erwähnten Fälle wäre es eine höchst gewagte und unwahrscheinliche Hypothese, wenn man die Intermittenz durch die Annahme von Gemengen fluorescirender Substanzen erklären wollte.

Die Frage, ob das Fluoresciren im *festen* Zustande das Fluoresciren im *gelösten* Zustande nach sich ziehe, und umgekehrt, muß je nach der Beschaffenheit der Körper auf ganz verschiedene Weise beantwortet werden. Es gibt Körper, die im festen Zustand fluoresciren und im gelösten gar nicht, so z. B. das Baryumplatincyanür. Es gibt Körper, die im festen Zustand stark fluoresciren und im gelösten schwach, so z. B. das salpeters. Uranoxyd. Es gibt auch Körper, die im festen und im gelösten Zustande stark fluoresciren, so z. B. das Photen, der Malzzucker, der Curcumafarbstoff, das Brasilin. Es gibt ferner Körper, die im festen Zustand wenig fluoresciren und im gelösten stark, so z. B. das Aesculin, das schwefels. Chinin, die Amide der Phtalsäure und der Terephtalsäure. Es gibt endlich Körper, die im festen Zustand gar nicht fluoresciren, sondern nur im gelösten, so z. B. das Naphtalinroth. — Die Beschaffenheit des Lösungsmittels hat mitunter Einfluß auf den Charakter der Fluorescenz, wie auch schon V. Pierre (*Wien. Akad. Ber.*, 2. Abth., 53, 704; *J. B.* 1866, 80) gezeigt hat.

Das Stokes'sche (vergl. S. 820 u. S. 821) Gesetz über den Zusammenhang des Lichtes, das die Fluorescenz erregt, und des Lichtes, das vom fluorescirenden Körper ausstrahlt, wonach die Brechbarkeit des einfallenden Lichts die obere Grenze ist der Brechbarkeit der Bestandtheile des Fluorescenzlichts, oder mit anderen Worten, wonach im Fluorescenzlicht nie Strahlen enthalten sind von größerer Brechbarkeit als derjenigen, welche die Fluorescenz erregen, hat Hagenbach unter allen Umständen richtig gefunden.

Chemische Wirkungen des Lichts.

Beim Auffallen, Eindringen und Durchdringen des Lichts erleiden die betroffenen Körper meistens keine dauernde Aenderung. Doch wird in einer Reihe von Fällen durch die Einwirkung des Lichts auch die chemische Zusammensetzung geändert, und zwar können sowohl chemische Verbindungen und Umsetzungen als auch Zersetzungen durch das Licht hervorgerufen werden.

Bezüglich des chemischen Spectrums siehe S. 810 u. 811. Von der

Intensität der chemischen Wirkung der verschiedenen Strahlen kann wohl nicht in absoluter Weise geredet werden, sondern streng genommen immer nur in Beziehung auf den nämlichen chemischen Vorgang, wie z. B. auf die Verbindung von Chlor und Wasserstoff (vergl. unten), oder die Reduction eines bestimmten Silbersalzes (vergl. S. 827), oder die Sauerstoffabscheidung aus chlorophyllhaltigen Pflanzentheilen (vergl. S. 828).

Wegen der großen Menge der ultravioletten Strahlen im *elektrischen Kohlelicht* sendet der Lichtbogen eine bedeutende Menge *chemischer Strahlen* aus, vermittelt die Verbindung von Chlor und Wasserstoff, eignet sich gut zur Beleuchtung von Gegenständen, die photographirt werden sollen, u. s. f.

Ein Gemenge gleicher Volume von *Chlor* und *Wasserstoff* vereinigt sich im Sonnenlichte augenblicklich unter Feuererscheinung und Verpuffung zu Chlorwasserstoffgas; schwächeres Licht, wie Tageslicht, bewirkt langsame Vereinigung; im Dunkeln bleiben beide Gase unvereinigt. Gay-Lussac u. Thénard. — Die Verpuffung durch das Sonnenlicht tritt ein, wenn das Gemenge in weißem Glase eingeschlossen ist; unter dunkelblauem erfolgt die Verbindung ohne Explosion innerhalb einer Minute; unter rothem Glase gar nicht oder sehr langsam. Seebeck. — Ein Gemenge von gleichen Volumen Chlor und Wasserstoff kann zur Messung der chemischen Wirkung von Lichtstrahlen dienen, indem die Menge des gebildeten Chlorwasserstoffs, wofern dieser nach seiner Bildung sofort zur Absorption gebracht wird, dem Product aus der Wirkungszeit und Intensität des Lichts proportional ist. Bunsen und Roscoe (*Phil. Mag.* [4] **11**, 482; *J. B.* 1856, 185; ausführl. *Pogg.* **100**, 43; *J. B.* 1857, 37) nach dem Vorgang von Draper (*Phil. Mag.* [3] **23**, 401; Berzel. *J. B.* 24, 7; ausführl. *Phil. Mag.* [3] **25**, 1; Berzel. *J. B.* 25, 68).

Bezüglich der *chemischen Wirkung* (vergl. oben) der verschiedenen Strahlen des Spectrums anlangend die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff beobachteten Bunsen und Roscoe (siehe ferner *Pogg.* **101** u. **108**, daß in den rothen und gelben Theilen des Spectrums bis zum Grün hin die Wirkung sehr schwach ist, im Blau sehr rasch bis zu einem ersten Maximum zwischen *G* und *H* ansteigt, dann wieder bis zu einem Minimum bei *H* etwas Weniges abnimmt, zu einem zweiten, aber kleineren Maximum im Ultravioletten bei *J* ansteigt und dann gegen die brechbarere Seite des Spectrums hin rasch abfällt, bis sie zwischen *T* und *U* unmerkbar wird.

Ein Lichtstrahl, welcher durch ein Gemenge von Chlor und Wasserstoff gegangen ist, übt zum zweitenmal keine zersetzende Wirkung aus. Draper. — Das Licht des indianischen Weißfeuers bewirkt nach Seebeck Verpuffung, ebenso nach Drummond (*Pogg.* **9**, 171) das Licht des im Knallgasgebläse glühenden Kalks; nach Bischof weder das Licht des Weißfeuers, noch des im Sauerstoff verbrennenden Phosphors. Brande (*Ann. chim. phys.* 19, 205) bewirkte die Verbindung, oft unter Explosion, durch das lebhafte Licht der die Kette der Volta'schen Säule schließenden Kohle. — Das glänzende blaue Licht, welches sich bei der Verbrennung von Schwefelkohlenstoff in Stickoxyd entwickelt, bewirkt die Verpuffung. A. W. Hofmann (*Moderne Chemie*, 4. Aufl., 55). — Auch durch Magnesiumslicht wird Chlorknallgas entzündet. Lallemant (*Bull. soc. chim.* [2] **3**, 178; *J. B.* 1865, 96). Schrötter (*Wien. Akad. Anz.* 1865, 77; *J. B.* 1865, 96).

Das Chlorkohlenoxyd entsteht durch directe Verbindung des *Chlors* mit dem *Kohlenoxyd* im Lichte, während im Dunkeln die beiden Gase sich nicht verbinden.

Unter dem Einfluß des Lichts scheidet das *Chlor* sogar den *Wasserstoff aus anderen Verbindungen* aus, um sich mit ihm zu verbinden. So vereinigt sich Chlor bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Wasserstoff des Wassers unter Entwicklung des Sauerstoffgases bloß im Lichte; im Dunklen hält sich Chlorwasser bei Abschluß der Luft vollständig ungeändert. Ebenso kann das Chlor unter Einwirkung des Lichts in einer Reihe von andern Körpern Chlorsubstitutionsproducte bilden, indem für eine bestimmte Anzahl Wasserstoffatome, welche austreten und

Chlorwasserstoff liefern, ebenso viele Atome Chlor eintreten. Auf Sumpfgas wirkt Chlor im Dunklen nicht ein; unter Wirkung des diffusen Lichtes entstehen nach und nach die Körper CH^3Cl, CH^2Cl^2, $CHCl^3$ (Chloroform) und CCl^4.

Chlor zersetzt das *Oel des ölbildenden Gases* bei gewöhnlicher Temperatur bloß im Licht in Chlorkohlenstoff und Salzsäure. Faraday. — Mit *Essigsäure* bildet das Chlor unter Einwirkung des Sonnenlichts Trichloressigsäure. Dumas.

Bei der Behandlung von *Buttersäure* mit Chlor im Sonnenlicht entsteht anfangs vorzugsweise Dichlorbuttersäure und bei Unterstützung der weiteren Einwirkung durch Erhitzen bildet sich schließlich auch Anderthalb-Chlorkohlenstoff C^2Cl^6. Alex. Naumann (*Ann. Pharm.* **119**, 120; *J. B.* 1861, 462).

In allen Fällen wird die substituirende Wirkung des Chlors durch das Sonnenlicht mindestens beschleunigt und erhöht, wenn sie nicht dadurch bedingt ist.

Wenn unter Einwirkung der Sonnenstrahlen Chlor bei Gegenwart von Wasser auf den Chlorkohlenstoff C^2Cl^4 einwirkt, so entsteht neben viel Anderthalb-Chlorkohlenstoff C^2Cl^6 auch Trichloressigsäure. H. Kolbe (*Ann. Pharm.* **54**, 181).

Aehnlich wie das Chlor verhalten sich *Brom* und *Jod* gegen Wasserstoff unter Einwirkung des Lichts.

Die blaue Auflösung des *Jodstärkemehls* in Wasser wird durch das farblose Licht und durch den gelben und grünen Strahl des Spectrums unter Erzeugung von Jodwasserstoff ganz entfärbt, im Brennpunkte eines Hohlspiegels in wenigen Minuten, durch den rothen und blauen Strahl nur schwach und durch den violetten gar nicht, so daß dieser umgekehrt die entfärbende Wirkung des Tageslichts aufhebt. Grotthuss.

Viele *Metalloxyde* entwickeln am Lichte allen Sauerstoff oder einen Theil desselben, oder zerfallen in Metall und in eine höhere Oxydationsstufe. So zerfällt braunes Bleioxyd in Sauerstoffgas und rothes Oxyd; — Quecksilberoxydul in Quecksilber und rothes Oxyd; Quecksilberoxyd unter Wasser hinter farblosem oder blauem, nicht hinter rothem Glase, nach Seebeck in Quecksilber, Quecksilberoxydul und Sauerstoffgas. — Das trockene Quecksilberoxyd verliert in 4 Monaten unter farblosem Glase 0·9, unter violettem 0·5, unter grünem 0·2 und unter rothem 0·1 Proc. Sauerstoff und färbt sich grau, am stärksten unter farblosem, kaum merklich unter rothem Glase. Dulk. — Silberoxyd zerfällt in Silber und Sauerstoffgas; — kohlens. Silberoxyd in Silber; Sauerstoffgas und Kohlensäure; — Goldoxyd in Gold und Sauerstoffgas. Scheele. — Pyrophosphors. Silberoxyd schwärzt sich im Lichte. Succow. — Im Wasser gelöste Mangansäure setzt im Sonnenlicht langsam Manganhyperoxyd ab unter Freiwerden von Sauerstoffgas. Fromherz.

In Wasser gelöstes *Einfach-Chlorquecksilber* zersetzt sich im Sonnenlichte in Halb-Chlorquecksilber, Salzsäure und Sauerstoffgas. Boullay. — In Wasser gelöstes *Dreifach-Chlorgold* setzt im Sonnenlichte Goldflitter ab. Scheele. — Wässriges *Chlorplatin*, mit Kalkwasser gemischt, gibt bloß im farblosen oder violetten, nicht im rothen oder gelben Lichte einen Niederschlag. Herschel.

Concentrirte *Salpetersäure* zersetzt sich am Licht, sowie durch Glühhitze, zum Theil in Sauerstoffgas und in Untersalpetersäure. Scheele; und zwar findet dieses nach Seebeck hinter weißem und blauem, nicht hinter gelbrothem Glase statt.

Mehrere *Metalloxyde* mit Säuren vereinigt und in Weingeist oder Aether gelöst, treten nur bei Einwirkung des Lichts *an diese organischen Flüssigkeiten Sauerstoff* ab, und werden dadurch in *Oxydule* verwandelt oder zu *Metall reducirt.* In Aether gelöstes gelbes salzs. Uranoxyd wird durch Licht zu niedersinkendem dunkelgrünem salzs. Uranoxydul, Gehlen; — in Aether gelöstes salzs. Eisenoxyd wird hinter weißem und blauem, nicht hinter rothem Glase zu salzs. Eisenoxydul, A. Vogel; — in Weingeist gelöstes rothes schwefelblausaures Eisenoxyd wird zu farblosem schwefelblausaurem Eisenoxydul im Brennpunkte des Hohlspiegels in wenigen Minuten, von allen Strahlen des Spectrums im bläulichgrünen am schnellsten, auch sogar durch das 1 Zoll entfernte Licht einer Argand'schen Lampe, Grotthuss; — in Aether oder Weingeist gelöstes salzs. Kupferoxyd wird zu Halbchlorkupfer, Gehlen, Neumann, (*Schw.* 13, 358); — in Aether gelöstes salzs. Quecksilberoxyd wird hinter weißem und blauem, nicht hinter rothem Glase zu Kalomel, A. Vogel; — in Aether oder Weingeist gelöstes salzs. Goldoxyd wird am Lichte entfärbt, und zwar nach Grotthuss am schnellsten im blauen Strahl, unter Ausscheidung des Golds; — salzs. Platinoxyd, in Aether gelöst, wird unter Absatz von wenig Platin am Lichte beträchtlich

entfärbt, Gehlen. — Die rothe wässrige Lösung des kleesauren Manganoxyds entfärbt sich im Sonnenlicht, langsam im blauen und violetten Licht, unter Bildung von Kohlensäure und kleesaurem Manganoxydul. Döbereiner. — Wässriges kleesaures Eisenoxyd zerfällt im Sonnenlicht, auch im violetten und blauen, nicht im gelben und rothen Lichte, auch nicht in der Siedhitze in Kohlensäure und kleesaures Eisenoxydul. Döbereiner. — Kleesäure fällt unter Kohlensäurebildung aus wässrigem salzs. Goldoxyd, salzs. Platinoxyd und Iridium-Salmiak das Metall; bei letzterem kann Siedhitze das Licht nicht ersetzen. Döbereiner (*Schw.* 62, 90). — Aus der wässrigen Lösung von kupferhaltigem weins. Eisenoxyd-Kali setzt sich an der dem Lichte zugekehrten Seite metallisches Kupfer ab. Ehrmann (*Repert.* 49, 112). — Auch andere organische Stoffe nehmen oft nur bei Einwirkung des Lichts den Sauerstoff der in Säuren gelösten Metalloxyde auf. So fällen Kohle und Oele aus Gold- und Silberauflösungen die reinen Metalle nur bei Gegenwart von Licht, oder in der Siedhitze. Rumford. Mit salpeters. Silberoxyd gezeichnete Leinwand schwärzt sich nur am Lichte; Papier, mit Goldauflösung befeuchtet, röthet sich am Lichte oder auch im Dunkeln, wenn es nur bis zur anfangenden Röthe dem Lichte ausgesetzt war. Seebeck.

Das Licht befördert die Vereinigung des atmosphärischen Sauerstoffs mit dem Wasserstoff und Kohlenstoff der organischen Stoffe, wodurch letztere etwas zersetzt und verändert und wenn es *Farbstoffe* sind häufig zerstört oder in andere Farbstoffe umgewandelt werden. In vielen derartigen Fällen mag die eigentliche Wirkung des Lichts darin beruhen, daß es zunächst unter gewissen Bedingungen die Bildung von Ozon oder Wasserstoffhyperoxyd begünstigt, welche Körper dann ihrerseits organische Stoffe leichter oxydiren als der gewöhnliche Sauerstoff der Luft. — Entfärbung und Morschwerden tritt ein bei den mit Safflor, Blauholz, Brasilienholz, Curcuma und Wau gefärbten Zeugen beim Aussetzen an die Sonne, welche Wirkung nach Gay-Lussac und Thénard auch im Dunklen durch Erwärmen auf 160 bis 200° in der Luft hervorgebracht wird. — Die Entfärbung der Blumenblätter von Papaver Rhoeas erfolgt nach A. Vogel hinter blauem Glase schneller als hinter weißem; das Verbleichen der blauen Blumen von Cichorium sylvestre bei heiterem Wetter schneller als bei trübem. Pajot Descharmes (*J. Phys.* 95, 112). — Durch Licht wird entfärbt die durch Digestion grüner Pflanzenblätter mit Weingeist erhaltene grüne Tinctur, Wollaston; dieselbe behält nach Grotthuss im blaugrünen Strahl des Spectrums ihre Farbe am längsten. Eine weingeistige *Chlorophyll*lösung wird durch halbstündige Beleuchtung mit Magnesiumlicht, unter Ausschluß von Wärmewirkung entfärbt. A. Cossa (*Deutsche Ges. Ber.* 1874, 358; *J. B.* 1874, 168). — Durch Lichtwirkung findet statt die Entfärbung des gelben Lein-, Sadebaum- und Krausemünzöls; die gelbe Färbung des blauen Chamillen- und des farblosen Terpentinöls; die grüne Färbung des gelben Guajaks, wenn es gepulvert oder mittels einer Lösung in Weingeist über Papier verbreitet in einem Glase mit Sauerstoff oder Luft dem farblosen oder violetten Lichte dargeboten wird, welche Wirkung auch durch starkes Erwärmen erreicht wird, während das concentrirte rothe Licht wieder die gelbe Farbe zurückruft. Wollaston (*Gilb.* 39, 291). — Die *Elfenbeinbleiche*, wie sie seit 1850 in ausgedehntem Betriebe steht, beruht darin, daß das Elfenbein wochenlang unter Photogen oder andere flüchtige Oele getaucht, starkem Sonnenlicht und der Luft ausgesetzt wird, wobei die letztere ozonisirt wird und bleicht. (Nach A. Oppenheim *im amtl. Ber. über die Wiener Weltausstellung von* 1873, 3. Bd., chemische Industrie, 1. Abth. S. 24).

Eine Lösung von *Jodkalium* wird im *Sonnenlicht* gelb und enthält freies Jod. Nach Vidan (*Pharm. J. Trans.* [3] 5, 383, 393; *J. B.* 1874, 171) soll diese Veränderung allein durch das Licht bewirkt werden. Battandier (*J. Pharm. Chim.* [4] 24, 214) zeigte durch Versuche, daß die Mitwirkung der Luft dazu nöthig ist.

Das weiße *Chlorsilber*, wie es durch Fällung des salpeters. Silberoxyds mit Salzsäure oder einem salzs. Salz erhalten wird, färbt sich am Sonnen- und Tageslicht erst violett, dann schwarz, indem es einen Theil seines Chlors entwickelt. — Es färbt sich in dem durch eine starke Linse con-

centrirten Mondlicht nach Vasalli, nicht nach Gay-Lussac (*Ann. chim. phys.* 19, 315). — Es färbt sich in dem Lichte, welches ein Kalkcylinder verbreitet, auf welchen die durch Sauerstoffgas angefachte Weingeistflamme geblasen wird. Drummond (*Pogg.* 9, 172; auch *Schw.* 48, 434). — Es schwärzt sich im Lichte der Form eines mit Koks gespeisten Hoheisenofens. Mallet (*Phil. Mag.* 14, 475). — Es färbt sich nicht in sehr lebhaftem, durch Verbrennen von ölbildendem Gas erzeugtem Lichte. Lande (*Ann. chim. phys.* 19, 205).

Die Zersetzung der durch Licht zerstörbaren Salze wie der *Silbersalze* durch Licht geschieht viel rascher, wenn sie mit organischen Körpern, wie mit Papier in Berührung sind. Letztere wirken anziehend auf Sauerstoff oder Chlor und unterstützen deßhalb die zerlegende Wirkung des Lichts. (Vergl. S. 825 u. 826.) Aehnlich wie die organischen Körper wirken alle Reductionsmittel oder solche Substanzen, welche den vom Metall abgeschiedenen Sauerstoff oder Salzbildner aufzunehmen im Stande sind. Ja es ist im Allgemeinen nicht einmal erforderlich, die im Licht zersetzbaren Salze gleichzeitig mit diesen Mitteln, den sogenannten *Sensibilatoren*, der Wirkung des Lichts auszusetzen, sondern es genügt, die zersetzbaren Salze allein dem Lichte auszusetzen und dann mit den Reductionsmitteln zusammenzubringen, um die Zersetzung hervorzurufen. Ganz besonders gilt dieß von den zersetzbaren Silbersalzen. Läßt man dieselben der Wirkung des Lichts nur kurze Zeit ausgesetzt, so werden sie von diesem noch nicht zersetzt; bringt man aber ein insolirtes Silbersalz dann mit einem Reductionsmittel in Berührung, so tritt die Zersetzung nachträglich ein. Letztere Erscheinung hat die ausgedehnteste Anwendung gefunden in der Herstellung von *Lichtbildern*. (Nach A. Wüllner's *Lehrbuch der Experimentalphysik*, 1871, 2. Aufl. 270.)

Die Einwirkung der *wenig brechbaren Strahlen* auf *Bromsilber* und *Jodsilber* hat M. Carey Lea (*Sill. Am. J.* [3] 9, 269, 355; *J. B.* 1875, 147) verglichen. Von rothem Licht wurde Bromsilber fast gar nicht, Jodsilber nach 15 bis 40 Minuten beeinflußt. Auch gelben Strahlen ausgesetzt zeigte das Jodsilber eine stärkere Einwirkung als das Bromsilber, jedoch war der Unterschied viel geringer. Gegen dunkelgrünes Licht zeigte sich wiederum AgJ empfindlicher als AgBr; die absolute Einwirkung war bei beiden viel größer als gegenüber den gelben Strahlen. Wurden beide Salze gemischt, so war ihre Empfindlichkeit größer als die jedes einzelnen. Auch gegen weißes Licht zeigte sich AgJ empfindlicher als AgBr. Die Empfindlichkeit des letzteren gegen grüne Strahlen wurde durch Anwesenheit freien Silbernitrats wesentlich gesteigert. — Die Empfindlichkeit des Bromsilbers wird durch Corallin gegen rothe Strahlen bedeutend gesteigert, gegen gelbe mäßig, gegen grüne gar nicht. Dieselbe Substanz vermindert die Empfindlichkeit des Jodsilbers im Roth. — Vorher fand Lea (*Sill. Ann. J.* [3] 7, 200; *J. B.* 1874, 170), daß folgende lichtempfindliche Salze: 1. *oxals. Eisenammoniak*, 2. *saures chroms. Kali*, 3. *Ferrocyankalium*, 4. *salpeters. Uranoxyd*, 5. *Chlorsilber*, 6. *Jodsilber*, 7. *Bromsilber* sehr unregelmäßige Veränderungen in der Lichtempfindlichkeit gegen die Strahlen eines künstlichen Spectrums zeigten, welches, wie für die vorbesprochenen Versuche, durch eine Reihe aneinander gekitteter farbiger von dem Tageslicht durchdrungener Glasstreifen erzeugt war und dessen Farben denen des natürlichen Spectrums möglichst entsprachen, wenn sie mit färbenden Substanzen, wie Aurin, Anilinblau, Anilingrün, Safranauszug, Corallin, Anilinroth, Mauveïn u. s. w. imprägnirt wurden.

Die Wirkung der *Farbstoffe* auf die *Lichtempfindlichkeit* verschiedener *Silbersalze* ist verschieden nach H. W. Vogel (*Deutsche Ges. Ber.* 1875, 95; *J. B.* 1875, 148). Naphtalinroth zu Bromsilber gesetzt steigert die Gelbempfindlichkeit, zu Chlorsilber gesetzt dieselbe noch stärker. Fuchsin wirkt bei Bromsilber ganz seiner Absorption entsprechend, fast gleich dem Naphtalinroth, bei Chlorsilber verstärkt es nur bedeutend die Violettempfindlichkeit. Aehnlich verhalten sich farblose Körper wie Morphin, das bei Jodbromsilber die Wirkung in Grün, Blau und Violett erhöht, bei Bromsilber dagegen völlig indifferent ist. Fast eben so verhält sich Pyrogallussäure. — Von Farbstoffen wurden ferner als verstärkend für die von ihnen absorbirten Strahlen bei Bromsilber gefunden: Methylviolett und Cyanin, welches letztere die Empfindlichkeit für Orange ganz außerordentlich steigert. Dagegen gaben Pikrinsäure, Anilinblau, Nachtblau, Penséelack, Indigotin und Purpurin

eine solche Wirkung nicht. — Vorher hatte Vogel (*Pogg.* 153, 218; *J. B.* 1874, 169) Seine früheren Versuche über die *Lichtempfindlichkeit der Silberhaloïdsalze* in einer Abhandlung vereinigt, deren Hauptresultate nach den vorbesprochenen eigenen Beobachtungen und denjenigen von Lea (S. 827) theilweise zu modificiren sind, insbesondere bezüglich des Einflusses der Farbe auf die Reducirbarkeit durch Licht.

Durch Vermischung von *Chlorophylllösung* mit dem Collodium der *Jod-* oder *Bromsilberschicht* erhielt E. Becquerel (*Compt. rend.* 79, 185; *J. B.* 1874, 168) in dem rothen und gelben Theil des Spectrums mehrere Maxima der Einwirkung, wovon das zwischen *B* und *C* liegende stärkste ziemlich genau dem Hauptabsorptionsband des Chlorophylls, die weiteren zwischen *C* und *E* den anderen Absorptionsbändern derselben Substanz entsprachen. (Vergl. S. 827).

Nach Scotellari (*Compt. rend.* 1876 83, 853) wirkt das *violette Licht* viel rascher als das weiße oder blaue, wodurch die Aussetzungsdauer beim Photographiren fast um die Hälfte verringert wird.

Die Wirkung des Lichts auf *Vanadinverbindungen* ist untersucht worden von J. Gibbons (*Chem. News* 30, 267; *J. B.* 1874, 171). Saures vanadins. Kali wird in Berührung mit organischer Substanz durch Lichteinwirkung zuerst grün und zuletzt blau. In Abwesenheit organischer Substanz ist es unempfindlich. Das neutrale vanadins. Natron in farbloser Schicht auf Glas aufgetragen und dem directen Sonnenlicht ausgesetzt wird etwas gebräunt, gewinnt aber an einem luftigen Ort im Dunkeln nach einigen Stunden wieder das frühere Ansehen. Papier damit bestrichen wird gedunkelt bis zur Schieferfarbe. Wird dasselbe dann in Silbernitratlösung getaucht, so wird es augenblicklich dunkelbraun bis schwarz, je nach der Dauer der Exposition. Dieses Salz kann also zur Photographie benutzt werden. Mit Natriumvanadat imprägnirte Gelatine wird durch Aussetzung an's Licht und Eintauchen in Silbernitratlösung unlöslich in heißem Wasser. Vanadins. Silberoxyd gibt fast unsichtbare photographische Bilder, die mit den gewöhnlichen Eisensalzen entwickelt werden können.

Lebende *grüne Pflanzentheile* zerlegen bei Einwirkung des Lichts die Kohlensäure, entwickeln aus ihr Sauerstoffgas und behalten den Kohlenstoff zurück, der in organische Verbindungen tritt. Auch hier ist das violette Licht unter den gefärbten am wirksamsten, während die Pflanzen unter gelbem Glase blasser werden. Senebier, Tessier. Das Mond- und Kerzenlicht scheint nach Tessier und Vasalli ebenfalls einige Wirkung zu äußern. — Daß es das Licht ist, welches in der Pflanze diese Zersetzung erzeugt, geht unmittelbar daraus hervor, daß bei Nacht, oder auch bei Tage in dunklen Räumen, der chemische Vorgang bei den Pflanzen gerade umgekehrt ist; die aus der Luft absorbirte Kohlensäure wird dann nicht zersetzt, sondern durch den absorbirten Sauerstoff wird in der Pflanze Kohlenstoff verbrannt und Kohlensäure ausgehaucht.

Eine ausführliche bis 1868 reichende Darlegung der chemischen Wirkungen des Lichts ist gegeben worden von Edm. Becquerel (*La Lumière, ses causes et ses effets*, 1868, II, 45 bis 166).

Manche der durch das Licht bewirkten Veränderungen lassen sich auch durch Temperaturerhöhungen hervorbringen. So durch Siedhitze die Zersetzung der meisten in Weingeist oder Aether gelösten Metallsalze (siehe S. 825); durch eine Temperatur von 150° bis 200° die Verbindung des Chlors mit Wasserstoff (siehe S. 824) und das Bleichen der gefärbten Zeuge in der Luft (vergl. S. 826); noch andere in der Glühhitze, wo also schon Licht mitwirken kann. Aber in manchen Fällen kann eine höhere Temperatur das Licht durchaus nicht vertreten. Chlorsilber schwärzt sich selbst in der Glühhitze nicht, wo es schmilzt und verdampft; lebende grüne Pflanzentheile entwickeln im Dunklen aus der Kohlensäure bei keiner Temperatur Sauerstoffgas. Auch ist zu beachten, daß gerade die kälteren Theile des Spectrums vorwiegend die chemische Wirkung zeigen, nicht die wärmeren, und daß bei vielen der beobachteten Lichtwirkungen, wie z. B. der auf S. 826 erwähnten Entfärbung

einer Chlorophylllösung durch Magnesiumslicht, die Wirkung der Wärme ausgeschlossen war durch vorherigen Durchgang der Strahlen durch geeignete, die Wärme, aber nicht das Licht absorbirende Substanzen. Daher ist es nur in wenigen Fällen zulässig, die chemische Wirkung des Lichts aus der Temperaturerhöhung zu erklären, die es beim Auffallen auf die Körper hervorbringt.

Die *Wirkungen des Lichts*, welche als Umwandlungen strahlender Energie in andere Arten der Energie aufgefaßt werden, sind an das gleiche Gesetz der Erhaltung der Energie (siehe Seite 7) gebunden, welches die schon besprochenen Arten der Energie (siehe S. 8, 281, 611, 673) bei ihren Verwandlungen beherrscht. Zunächst wird die strahlende Energie in Wärme verwandelt, wenn sie von einem Körper absorbirt wird. Strahlende Energie und mechanische Arbeit gehen niemals unmittelbar in einander über, sondern es wird stets die Zwischenstufe der absorbirten Wärme durchlaufen.

So kann strahlende Sonnenwärme, wenn man sie auf einen Dampfkessel fallen läßt, nicht eher mechanische Arbeit verrichten, als bis sie von den Wänden und dem Wasser des Kessels absorbirt worden ist. Da man ferner einen Körper durch Reiben oder durch Stoß glühend machen kann, so läßt sich offenbar mechanische Energie in strahlendes Licht und strahlende Wärme umsetzen; doch besteht auch in diesem Falle die erste Stufe der Umsetzung in einer Verwandlung von mechanischer Energie in absorbirte Wärme und erst die zweite Stufe ist die Verwandlung von absorbirter Wärme in strahlende Energie. — Dunkle Wärmestrahlen werden in helle Lichtstrahlen auch bei den Erscheinungen der Calorescenz (siehe Seite 819) umgewandelt.

Strahlende Energie wird in die Energie der chemischen Trennung verwandelt, wenn unter dem Einfluß des Sonnenlichts das Chlorsilber zersetzt wird (siehe S. 826), oder die Kohlensäure im Inneren eines Pflanzenblatts unter Ausscheidung von Sauerstoff den Kohlenstoff für den Aufbau der organischen Verbindungen abgibt (siehe S. 828). Die Pflanze häuft hierbei in den gebildeten organischen Verbindungen einen der Sonne entnommenen Energievorrath an, und liefert zugleich den zum Verbrennen nöthigen Sauerstoff, wodurch die aufgespeicherte Energie der chemischen Trennung wieder verwandelt wird in Wärme und Licht, denen sie selbst ursprünglich entstammte, und weiterhin auch, wie z. B. durch Vermittelung der Dampfmaschinen, in mechanische Arbeit umgesetzt werden kann. Da jedes Thier, wenn auch zum Theil durch Vermittelung anderer Thiere, in letzter Linie von Pflanzenstoffen lebt, so entstammen auch die Arbeitsleistungen und Wärmeerzeugungen durch lebende Organismen der Sonne. Während nun auch die übrigen auf der Erde ausgenutzten Arbeitsquellen, wie die Bewegung der Luft und des Wassers, ebenfalls der Sonne entspringen, so führt sich doch der bedeutendste Theil der Arbeitsvorräthe und Wärmevorräthe der Erde zurück gerade auf die *chemische* Wirkung der Sonnenstrahlen.

Sachregister.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I. J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Y.

Z.

Berichtigungen.

S. 8 Zeile 1 von oben statt $\frac{m' (v_e' - v_a')^2}{2} + \frac{m'' (v_e'' - v_a'')^2}{2}$
lies $\frac{m' (v_e'^2 - v_a'^2)}{2} + \frac{m'' (v_e''^2 - v_a''^2)}{2}$.

S. 15 Zeile 7 von oben statt $\frac{MC^2}{mc^2}$ lies $\frac{mc^2}{MC^2}$.

S. 24 in der ersten Formel statt $\triangle v$ lies $\triangle x$.

S. 47 in der ersten Columne links statt der dritten Formel $Ca_{1/2}\ M_{1/2}\ CO_3$ lies $Ca_{1/2}\ Mg_{1/2}\ CO_3$.

S. 87 Zeile 12 von unten statt $(SO_2)^{-OH}_{-SO}$ lies $(SO_2)^{-OH}_{-SH}$.

S. 107 Zeile 4 von oben statt normaler Aethylwasserstoff lies normaler Amylwasserstoff.

S. 162 Zeile 1 von unten statt Orthotoluol lies Orthoxylol.

S. 271 Zeile 7 von unten statt 1·0397 lies 1·397.

S. 271 „ 2 „ „ „ 1·0453 lies 1·4053.

S. 395 in der dritten Columne von links statt 281 lies 218.

S. 411 in der Columne v_t Zeile 2 statt 1·99995 lies 0·99995.

S. 411 in der fünften Columne von links statt der Ueberschrift V_t lies D_t.

S. 464 in der Columne A für Sauerstoff statt 0·41150 lies 0·041159.

S. 464 Zeile 26 von oben statt abhängig lies unabhängig.

S. 503 Zeile 9 von unten statt 1870 lies 1869.

S. 518 Zeile 2 von oben statt 2680 lies 3680.

S. 539 Zeile 19 von oben statt $(C\text{-}K)(\tau\text{-}t)$ lies $Q_t + (C\text{-}K)(\tau\text{-}t)$.

S. 539 „ 10 von unten statt 215° lies 21·5°.

S. 568 in der Columne Salpeters. Ammoniak statt 375·3 lies 275·3.

S. 568 „ „ „ Essigs. Natron statt 105·8 lies 115·8.

S. 759 Zeile 6 von oben statt 1875 lies 1876.



C. F. Winter'sche Buchdruckerei in Darmstadt.

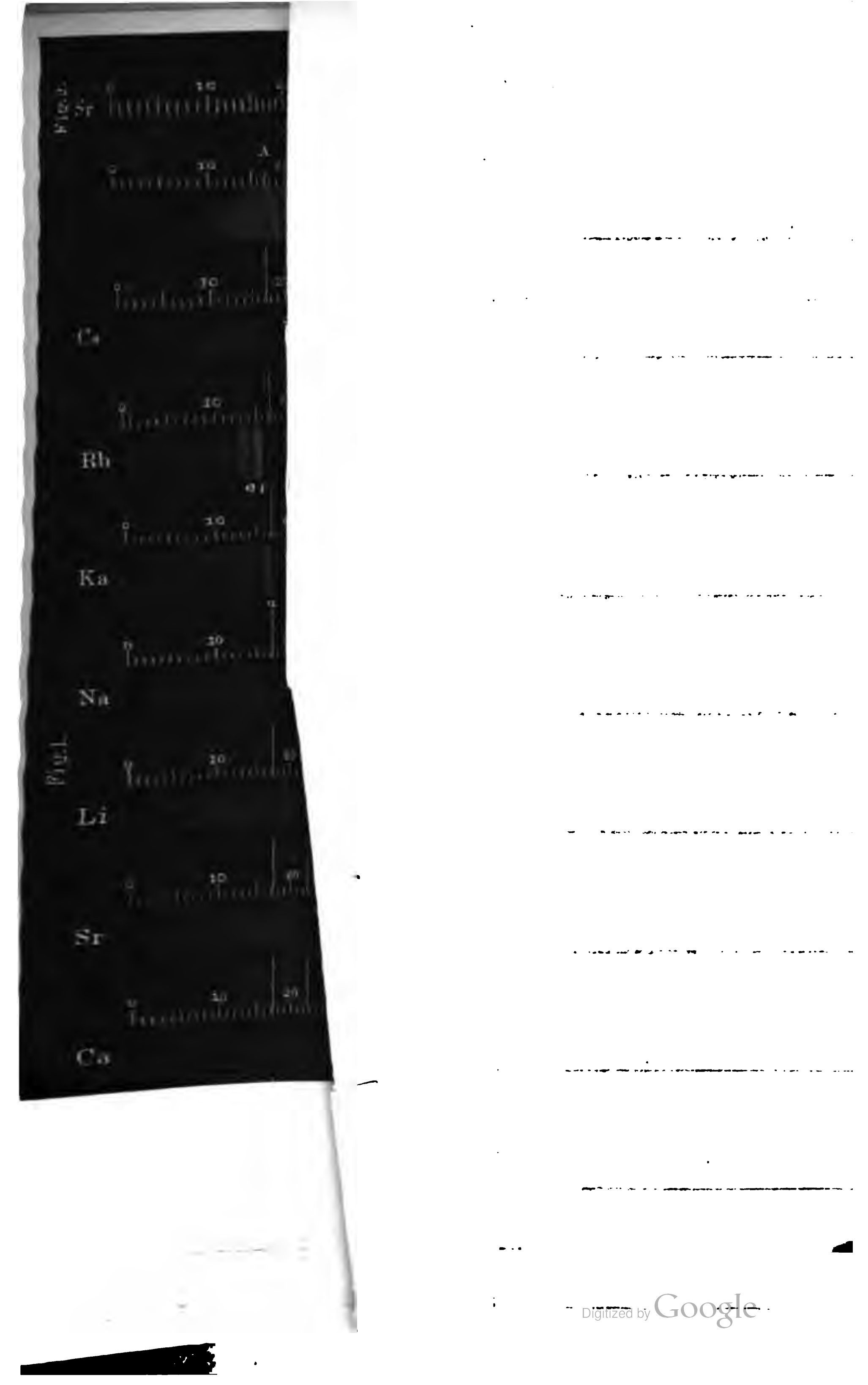


Fig. 2.
Sr
Cs
Rb
Ka
Na
Fig. 1.
Li
Sr
Ca

GMELIN-KRAUT's

HANDBUCH DER CHEMIE.

ANORGANISCHE CHEMIE.

SECHSTE UMGEARBEITETE AUFLAGE.

HERAUSGEGEBEN

VON

Dr KARL KRAUT,

PROFESSOR DER CHEMIE AN DER POLYTECHN. SCHULE ZU HANNOVER.

ERSTER BAND.—ZWEITE ABTHEILUNG.

MIT ABBILDUNGEN IN HOLZSCHNITT.

HEIDELBERG.

CARL WINTER's UNIVERSITÄTSBUCHHANDLUNG.

1872.



HANDBUCH

DER

ANORGANISCHEN CHEMIE

VON

LEOPOLD GMELIN.

SECHSTE UMGEARBEITETE AUFLAGE.

HERAUSGEGEBEN

VON

Dr KARL KRAUT,

PROFESSOR DER CHEMIE AN DER POLYTECHNISCHEN SCHULE ZU HANNOVER.

ERSTER BAND. — ZWEITE ABTHEILUNG.

NICHTMETALLISCHE EINFACHE STOFFE
UND IHRE VERBINDUNGEN UNTEREINANDER.

BEARBEITET VON

H. RITTER, PROFESSOR IN HIOGO (JAPAN), UND VOM **HERAUSGEBER.**

MIT ABBILDUNGEN IN HOLZSCHNITT.

HEIDELBERG.

CARL WINTER's UNIVERSITÄTSBUCHHANDLUNG.

1872.

Vorwort

zur sechsten Auflage.

Obgleich die Bearbeitung einer neuen Auflage von L. Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie bereits seit Jahren für den Verleger und, wie ich glaube hinzufügen zu dürfen, für das Publikum wünschenswerth geworden war, habe ich die Herausgabe dieser sechsten Auflage erst dann übernehmen können, als das Handbuch der organischen Chemie beendet, und andererseits der neuen Auflage die Hülfe bewährter Mitarbeiter gesichert war.

Seit L. Gmelin im Juli 1852 die fünfte Auflage der anorganischen Chemie bevorwortete, sind zwanzig Jahre, seit der erste Band der vierten Auflage, der letzten von Gmelin selbst geschriebenen, erschien, sind dreißig Jahre verflossen. Sollte die inzwischen gewonnene genauere Erkenntniß der Grundlagen, auf denen die Chemie beruht, im Handbuche zur Anschauung gebracht werden, so war eine theilweise Veränderung des Plans und eine fast gänzliche Umarbeitung der früheren Auflagen nothwendig. So mußte namentlich der Theil, welcher in der vierten und fünften Auflage als „Allgemeine Chemie und Chemie der unwägbaren Stoffe" bezeichnet ist, eine vollständige, von der Anordnung der früheren Auflagen unabhängige Gestaltung erhalten. Dieser Theil, von Professor Alex. Naumann in Gießen geschrieben, erscheint jetzt als „Allgemeine und physikalische Chemie" und bildet die erste Abtheilung des ersten Bandes.

Im speciellen Theile des Handbuches konnte die einmal eingeführte Reihenfolge der einfachen Stoffe, sowie die Anordnung innerhalb der einzelnen Kapitel ohne Nachtheil beibehalten werden. Dennoch machte die Masse der neuerworbenen Kenntnisse eine fast gänzliche Umarbeitung der früheren Auflagen nöthig, es mußte nicht allein das neugewonnene Material am richtigen Orte eingefügt, sondern auch in vielen Fällen eine Revision vorgenommen werden, bei welcher berichtigt und ausgeschieden worden ist. Gekürzt ist namentlich an solchen Stellen, wo die ältere Auflage die Ausführung von Operationen beschrieb, deren Kenntniß jetzt

Gemeingut geworden ist, oder wo auf bekannten Principien beruhende Darstellungsmethoden wiederholt in allen Einzelnheiten dargelegt waren. Man wird, wie ich hoffe, finden, daß jetzt, wie bei den früheren Auflagen, das Bestreben vorhanden war: *einerseits* „alle Thatsachen, soweit sie des Vertrauens würdig erschienen, mit sorgfältiger Angabe der Beobachter und Quellen, möglichst genau und vollständig, doch in gedrängter Kürze, in ein systematisches Ganzes zu verschmelzen, welches nicht nur zur gründlichen Erlernung unserer heutigen Chemie diene, sondern auch durch seinen Inhalt sowohl, als durch das Verweisen auf die Originalabhandlungen Anfragen über einzelne Gegenstände genügend zu beantworten vermöge," *andererseits* aber trotz der größeren Masse von Thatsachen dem Werke Präcision und Uebersichtlichkeit zu erhalten und zu verhindern, daß dasselbe zu erheblich über den bisherigen Umfang hinaus anschwelle.

In der Vorrede zur vierten Auflage erklärte L. Gmelin, daß er entschieden zu der atomistischen Hypothese übergetreten sei, daher die Mischungsgewichte mit den Atomen vertauscht habe, die Unterscheidung zwischen Atom und Aequivalent oder Mischungsgewicht aber dann nicht mehr für nothwendig halte, wenn man „den Atomen der verschiedenen Stoffe solche Gewichte gebe, daß sie wirkliche Aequivalente seien." Ich habe dieser Auffassung ein Motiv zur Beibehaltung der Gmelin'schen Formeln nicht entnehmen können, vielmehr in seinem Ausspruche eine Veranlassung mehr gefunden, auch jetzt im Handbuche die zur Zeit in der Wissenschaft herrschende Anschauung zur Geltung zu bringen. Es ist also den Symbolen der von der neueren Atomlehre geforderte Werth beigelegt, H bedeutet 1, O 16, S 32, Ca 40 u. s. w.

Ferner blieb zu entscheiden, ob man, um die Zusammensetzung chemischer Verbindungen darzulegen, diese Symbole in irgend einer von den Eigenschaften und der Molekulargröße der Verbindung unabhängigen Weise aneinanderreihen und sich begnügen sollte, durch dieselben die Qualität und relative Menge der in die Verbindung eintretenden Elemente auszudrücken, oder ob der Versuch gemacht werden sollte, mit ihrer Hülfe noch etwas anderes auszusagen. Es entstand die Wahl zwischen empirischen Formeln und Anordnungsformeln irgend welcher Art.

Die empirischen Formeln besitzen naturgemäß die allgemeinste Anwendbarkeit. Wer empirische Formeln und nur diese schreibt, wird den Ruhm der äußersten Consequenz davontragen, eben weil er möglichst wenig sagt. In der That ist mir mehrfach der Rath ertheilt, empirische Formeln im Handbuch anzuwenden. Dem gegenüber muß hervorgehoben werden, daß ein Handbuch mit ausschließlich empirischen Formeln ein unentwirrbares Chaos werden würde. Formeln wie HNO^3 und H^5NO sind freilich Jedermann verständlich, weil sie sich auf sehr einfache und sehr bekannte Verbindungen beziehen, die Formeln $H^4N^2O^3$ und $H^4N^2O^4$ werden schon Zweifel und Bedenken erregen, complicirtere Formeln sind weder im Gedächtniß zu behalten, noch aus dem Gedächtniß zu deuten. Empirische Formeln in einem ausführlichen Handbuch consequent durchgeführt, würden das Handbuch auch für die Anhänger dieser Formeln unbrauchbar machen.

Weiter blieb die Wahl zu treffen zwischen den Additionsformeln der

alten Schule und den atomistischen Lagerungsformeln, für Salpetersäure zwischen den Formeln H^2O,N^2O^5 und $H.O.NO^2$, auch konnte man mit noch anderen Chemikern $H.NO^3$ oder $\left.\begin{matrix}H\\NO^2\end{matrix}\right\}O$ schreiben. Ich habe in Anerkennung der von Blomstrand in seiner „Chemie der Jetztzeit, vom Standpuncte der elektrochemischen Auffassung aus Berzelius' Lehre entwickelt," dargelegten Gründe die atomistischen Constitutions- und Radicalformeln allen anderen vorziehen müssen, erstens, weil sie mit sich selbst consequent sind; zweitens, weil sie sich den von Alters her gebrauchten Formeln am engsten anschließen, endlich weil sie mir dem gegenwärtigen Standpuncte der Wissenschaft am besten zu entsprechen scheinen. Da es aber noch eine große Anzahl von Verbindungen giebt, über deren atomistische Constitution, deren Ableitung aus dem Sättigungsgesetz erst weitergehende Untersuchungen entscheiden können, so bedarf man für diese Verbindungen einer abweichenden Schreibart. Daher ist durchgehend der Punct als atomistisches Zeichen benutzt, jede Formel, deren Glieder durch Puncte getrennt sind, ist eine atomistische Constitutionsformel; $H.O.NO^2$ sagt aus, daß der fünfatomige Stickstoff zwei Atome Sauerstoff völlig bindet, daß das dadurch erzeugte elektronegative einatomige Radical das durch den Punct getrennte Sauerstoffatom zur Hälfte bindet, daß dieser Sauerstoff amphogen wirkt und mit seiner zweiten Verwandtschaftseinheit ein Atom positiv wirkender Wasserstoff vereinigt ist. Das Komma bleibt das Zeichen der Addition, die Formel $5ZnO,4As^2O^5,4H^2O$ sagt aus, daß die Verbindung die angegebenen Elemente in dem bestimmten Verhältniß enthält, daß sie aus Zinkoxyd, Arsensäure und Wasser entstehen oder entstanden gedacht werden kann und in diese zerlegbar ist. Sie wird da benutzt, wo über die Ableitung einer Verbindung aus dem Sättigungsgesetz, die Bindung der einzelnen Atome untereinander nichts ausgesagt werden kann, oder doch für den Augenblick nichts gesagt werden soll. Man gewinnt so den nicht geringen Vortheil, daß man ohne Anwendung verschiedener Typen auf den ersten Blick sieht, ob eine genetische Additionsformel oder eine atomistische Lagerungsformel angewandt ist.

Bei Beschreibung der Krystallformen ist das Gmelin'sche Verfahren, bei welchem der Gebrauch von Formeln gänzlich ausgeschlossen war, aufgegeben worden, und die Naumann'sche Bezeichnung und Terminologie angenommen. Mein Mitarbeiter für den krystallographischen Theil der speciellen Abtheilungen des Handbuchs, Professor H. Guthe, hat sich zur Wahl des Naumann'schen Systems auch schon deshalb entschlossen, weil dasselbe im Jahresbericht benutzt wird. Es sind im Handbuche diejenigen kleinen Veränderungen adoptirt, welche Kenngott eingeführt hat. Ein Sternchen bei den Winkelangaben kennzeichnet die Winkel, welche der Rechnung zu Grunde liegen, in Bezug auf welchen Punct indeß die Quellen leider häufig keine Auskunft geben.

Die Bibliographie giebt das Verzeichniß der hauptsächlichsten, bei Ausarbeitung des Handbuches, sei es für die früheren Auflagen, sei es für die jetzige, benutzten Werke. Mein Wunsch, bei dieser Gelegenheit anzugeben, welche Originalquellen auf Autorität einer anderen Zeitschrift oder eines Jahresberichts citirt sind, ohne daß das Original selbst vom Bearbeiter benützt werden konnte, ließ sich nicht zur Ausführung bringen, da zu ver-

schiedenen Zeiten und Orten mit wechselnden literarischen Hülfsmitteln am Handbuche gearbeitet worden ist. Der Umstand, daß die Originalquelle im Handbuche citirt ist, beweist also nicht unbedingt die stattgefundene Einsicht derselben, aber umgekehrt darf das der Regel nach beigefügte Citat des Jahresberichts für Chemie nicht so gedeutet werden, als sei dieses treffliche und unentbehrliche Hülfsmittel bei der Ausarbeitung allein benutzt worden.

Hannover, Mai 1872.

Karl Kraut.

Inhalt

der zweiten Abtheilung des ersten Bandes.

(S. 1 bis 319 bearbeitet von H. Ritter, S. 320 bis 579 vom Herausgeber.)

Nichtmetallische einfache Stoffe.

Kapitel I. Sauerstoff.

Kapitel II. Wasserstoff.

Kapitel III. Kohlenstoff.

Kapitel IV. Bor.

Kapitel V. Phosphor.

Kapitel VI. SCHWEFEL.

Kapitel VII. Selen.

Kapitel VIII. Jod.

Kapitel IX. Brom.

Kapitel X. Chlor.

Kapitel XI. FLUOR.

Kapitel XII. Stickstoff.

Uebersicht

der im Handbuche vorkommenden Abkürzungen, zugleich als Uebersicht über die am häufigsten gebrauchten Quellen.

1. Zeitschriften und Jahresberichte.

In alphabetischer Ordnung. A. und N. sind, wo sie *alt* und *neu* bedeuten, nicht im Alphabet berücksichtigt. — Die eingeklammerten [ ] Zahlen bedeuten 1., 2., etc. Reihe oder Serie.

Anal. Zeitschr. Zeitschrift für analytische Chemie, herausgegeben von *R. Fresenius.* Wiesbaden 1862. Bis 1871 9 Bände.

Ann. Chim. Annales de chimie, au recueil de mémoires concernant la chimie et les arts qui en dépendent et spécialement la pharmacie. Paris 1789 bis 1815. 96 Bände.

Ann. Chim. Phys. Annales de chimie et de physique par *Gay-Lussac* et *Arago.* Paris 1816 bis 1840. 75 Bände. Fortsetzung des Vorigen.

N. Ann. Chim. Phys. oder **Ann. Chim. Phys. [3].** Annales de chimie et de physique par *Gay-Lussac*, *Arago*, *Dumas*, *Pelouze*, *Boussingault* et *Regnault.* Paris 1841 bis 1863. 69 Bände. — **Ann. Chim. Phys. [4]**, par *Chevreul*, *Dumas*, *Pelouze*, *Boussingault*, *Regnault*, *Wurtz* et *Verdet.* 1864 u. f. Bis Ende 1870 21 Bände. Fortsetzung des Vorigen.

Ann. du Mus. Annales du Muséum d'histoire naturelle par *Haüy*, *Fourcroy*, *Vauquelin* u. A. Paris 1802 bis 1813. 20 Bände.

N. Ann. du Mus. Nouvelles Annales du Musée d'histoire naturelle. Paris 1832 bis 1835. 4 Bände.

Ann. Min. Annales des Mines. Paris. 1. Ser. 1816 bis 1826, 13 Bände; 2. Ser, 1827 bis 1830, 8 Bände; 3. Ser. 1832 bis 1841, 20 Bände; 4. Ser. 1842 bis 1851, 20 Bände; 5. Ser. 1852 bis 1861, 20 Bände; 6. Ser. 1862 bis 1871. 20 Bände.

Ann. Pharm. Annalen der Pharmacie; neben *Liebig* zeitweise zugleich von *Geiger*, *Brandes*, *Trommsdorff*, *Merk*, *Mohr*, seit 1838 von *Liebig* und *Wöhler* redigirt, seit 1840 mit Band 33 unter dem Titel „Annalen der Chemie und Pharmacie" von *Fr. Wöhler* und *J. Liebig.* Seit 1851 mit Band 77 als *neue Reihe* von *Fr. Wöhler*, *J. Liebig* und *H. Kopp*, seit 1871 mit Band 158 von den Vorigen, *E. Erlenmeyer* und *J. Volhard.* Bis Mai 1872 162 Bände. Leipzig und Heidelberg.

Ann. Pharm. Suppl. 8 Supplementbände des Vorigen. 1861 bis 1872.

Ann. Phil. Annals of Philosophy. London. Band 1 bis 16 von 1813 bis 1820 by *Th. Thomson*, Band 17 bis 28 als „New Series" by *Richard Philipps* 1821 bis 1826.

Ann. Sc. nat. Annales des sciences naturelles par *Audouin*, *Brogniart* et *Dumas.* 1824 bis 1833. 30 Bände.

N. Ann. Sc. nat. Bot. Annales des sciences naturelles. 2 sér. Botanique. 1834 bis 1842. 18 Bände.

N. Ann. Sc. nat. Zool. Annales des sciences naturelles. 2 sér. Zoologie. 1834 bis 1842. 18 Bände.

Arch. Pharm. s. **Br. Arch.** und **N. Br. Arch.**

Berg- u. hüttenm. Ztg. Berg- und hüttenmännische Zeitung von *Hartmann*, *Bornemann*, *Kerl* und *Wimmer*. 1842. Bis Ende 1871 30 Jahrgänge. Leipzig.

Berl. Akad. Ber. Monatsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Seit 1836.

Berl. Jahrb. Berlinisches Jahrbuch der Pharmacie. Berlin 1795 bis 1841. 45 Bände.

Berzel. J. B. oder **Berzelius' Jahresber.** Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften, vom 21. Bande an „Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und Mineralogie" von *Jacob Berzelius*, 1822 bis 1851, 30 Bände, die 3 letzten Bände von *L. Svanberg*. Deutsch von *C. G. Gmelin*, dann von *Wöhler*. Tübingen.

Bibl. brit. Bibliothèque britannique. Sciences et Arts. Genève 1796 bis 1815. 60 Bde.

Bibl. ital. Bibliotheca italiana. Milano 1816 bis 1840. 100 Bände.

Bibl. univ. Bibliothèque universelle. Sciences et Arts. Genève 1816 bis 1835. 60 Bde.

N. Bibl. univ. Bibliothèque universelle de Genève. Nouvelle serie, 1836 bis 1842. 42 Bände.

Br. Arch. Archiv des Apothekervereins im nördlichen Deutschland von *Rud. Brandes*. 1822 bis 1831. 39 Bände. Schmalkalden, Lemgo.

N. Br. Arch. oder **Arch. Pharm. [2].** Archiv der Pharmacie. Eine Zeitschrift des Norddeutschen Apotheker-Vereins. Herausgegeben von *R. Brandes*, dann von *Wackenroder* und *Bley*, jetzt von *H. Ludwig*. 1835 u. f. Bis März 1872 149 Bände. Lemgo, Hannover, jetzt Halle a. S.

Brugn. Giorn. Giornale di fisica, chimica e storia naturale di *Luigi* (später di *Gaspari*) *Brugnatelli*. Pavia 1808 bis 1826. 19 Bände.

Bull. Pharm. Bulletin de pharmacie par *Cadet*, *Planche*, *Boullay*. Paris 1809 bis 1814. 6 Bände.

Bull. philom. Bulletin (und „Nouveau" Bulletin) des Sciences par la société philomatique de Paris.

Bull. soc. chim. und **Par. Soc. Bull.** (Compte rendu oder) Bulletin de la société chimique de Paris, von 1858 bis 1862 ohne Bandzahl als Beilage zum „Répertoire de chimie pure et appliquée par *Wurtz*", 1863 als „Bull. soc. chim." mit dem „Répert." vereinigt; von 1864 an als „Bull. soc. chim. [2]"; von diesem bis Ende 1871 16 Bände. Von *J. Bouis*, *Friedel*, *Leblanc*, *Ad. Wurtz* u. A. Paris. S. auch Chim. pure.

Chem. Centr. Chemisch-pharmaceutisches, seit 1857 Chemisches Centralblatt, redigirt von *W. Knop*, seit 1862 von *Rud. Arendt*. Leipzig.

Chem. Gaz. Chemical gazette von *W. Francis*. Seit 1842. London.

Chem. News. Chemical News von *W. Crookes*. London 1860. Bis 1872 24 Bände.

Chem. Soc. oder **Chem. Soc. Qu. J.** Quarterly Journal of the Chemical Society of London. 1848 bis 1862. 15 Bände. London.

Chem. Soc. J. The Journal of the Chemical Society of London von *H. Watts*. New Series. 1863; bis April 1872 10 Bände. Fortsetzung des Vorigen.

Chim. appl., Chim. pure oder **Répert. chim. pure** oder **appl.** Répertoire de chimie pure et appliquée par *Ad. Wurtz*. Paris 1858 bis 1862. 4 Bände, der 5. Band 1863 als Bull. de la société chimique; comprenant outre le compte rendu des travaux de la société l'analyse des mémoires de chimie pure publiés en France et à l'Etranger; der 6. Jahrgang als „Bull. soc. chim. [2]" 1. — Siehe dieses.

Compt. chim. Comptes rendus des travaux de chimie par *Laurent* et *Gerhardt*. Paris 1849 bis 1851.

Compt. rend. Comptes rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences. Paris 1835; bis 1871 73 Bände.

Crell Ann. Chemische Annalen von Dr. *Lorenz v. Crell*. Helmstedt und Leipzig 1784 bis 1804. 40 Bände.

Crell chem. J. Chemisches Journal von Dr. *Lorenz Crell*. Lemgo 1778 bis '81. 6 Theile.

Crell N. Entd. Die neuesten Entdeckungen in der Chemie von Dr. *Lorenz Crell*. Leipzig 1781 bis 1784. 12 Theile.

Deutsche Ges. Ber. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin. 1868; bis 1872 5 Jahrgänge.

Dingl. oder **Dingl. polyt. J.** Polytechnisches Journal, herausgegeben von (*G. J.* und) *E. M. Dingler.* Stuttgart, dann Augsburg, 1820; bis 1872 202 Bände.

Edinb. J. of Sc. The Edinburgh Journal of Science by *D. Brewster.* Edinburgh und London 1824 bis 1829. 10 Bände.

Edinb. und **N. Edinb. Phil. J.** The Edinburgh philosophical (und New philosophical) Journal by *Rob. Jameson.* 1819 bis 1826, 14 Bände; 1826 bis 1854, 57 Bände; 1855 bis 1864, 20 Bände.

A. Gehl. Neues allgemeines Journal der Chemie von *A. F. Gehlen.* Berlin 1803 bis 1805. 6 Bände.

N. Gehl. Journal für die Chemie und Physik von *A. F. Gehlen,* Berlin, und Journal für die Chemie, Physik und Mineralogie von *A. F. Gehlen.* Berlin 1806 bis 1810. 9 Bände. Vorläufer von Schweigg.

Gilb. Annalen der Physik, später der Physik und physikalischen Chemie von *L. W. Gilbert.* Halle und Leipzig 1799 bis 1824. 76 Bände. Vorläufer von Pogg.

Gren A. J. und **Gren N. J.** Journal der Physik von *F. A. Gren.* Halle und Leipzig 1790 bis 1794, 8 Bände. — 1795 bis 1797, 4 Bände.

Henneb. landw. J. und **Henneb. landw. Jahresber.** Journal für Landwirthschaft, herausgegeben von *W. Henneberg.* Celle und Göttingen 1853 bis 1872.

J. B. und **Lieb. Kopp.** Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, Physik, Mineralogie und Geologie, von 1857 an unter dem Specialtitel „Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften. Herausgegeben von *J. Liebig* und *H. Kopp,* von 1857 an von *H. Kopp* und *H. Will,* von 1863 an von *H. Will,* von 1868 an von *Ad. Strecker.* 1847 bis 1868, 21 Bände. Gießen. Fortsetzung von Berzel. J. B.

Inst. L'institut, journal général des sociétés et des travaux scientifiques de la France, section des sciences mathématiques, physiques et naturelles, par *Arnoult.* Seit 1832.

Jahrb. Miner. oder **Leonh. u. Bronn's Jahrbuch.** Jahrbuch für Mineralogie, Geognosie, Geologie und Petrefaktenkunde von *K. C. v. Leonhard* und *H. G. Bronn.* Seit 1830. Als „Neues Jahrbuch" seit 1833 von denselben, 1862 von *H. G. Bronn* und *G. Leonhard,* seit 1863 von *G. Leonhard* und *H. B. Geinitz.* Heidelberg, dann Stuttgart.

Jahrb. pr. Pharm. Jahrbuch für practische Pharmacie und verwandte Fächer von *Herberger* und *Winckler, C. Hoffmann* und *Winckler, Walz* und *Winckler.* Landau. Bis 1853. 27 Bände.

N. Jahrb. Pharm. Neues Jahrbuch für Pharmacie und verwandte Fächer von *G. F. Walz* und *F. L. Winckler,* dann von *F. Vorwerk.* Seit 1854. Speyer.

Jenaer Zeitschr. Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaft, herausgegeben von der medicin-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. Leipzig 1864 bis 1871. 6 Bände.

J. Chim. méd. Journal de chimie médicale, de pharmacie et de toxicologie. Paris. Seit 1825.

J. Mines. Journal des mines. Paris 1794 bis 1815. 38 Bände. Vorläufer der Ann. min.

J. Pharm. und **N. J. Pharm.** oder **J. Pharm. [3].** Journal de pharmacie 1815 bis 1841, 27 Bände; die 3. Serie als „Journal de pharmacie et de chimie" 1842 bis 1864, 46 Bände; die 4. Serie seit 1865.

J. [illegible]s. Journal de physique, de chimie, d'histoire naturelle et des arts par *Rosier,* [illegible]nn von *Delametherie,* dann von *Blainville.* Paris 1771 bis 1823, 96 Bände.

J. [illegible] Journal de l'école polytechnique. Paris 1797. 22 Hefte.

J. [illegible] Chem. und **J. pr. Chem. [2].** Journal für practische Chemie von *O. L. Erd[illegible]ann,* bis 1836 mit *Schweigger-Seidel,* von 1839 an mit *R. F. Marchand,* von [illegible]52 an mit *Werther.* Leipzig 1834 bis 1869, 108 Bände. Von 1870 an als [illegible]ournal für practische Chemie, neue Folge, von *Herm. Kolbe,* 1870 und 1871 [illegible] Bände.

J. [illegible] Inst. The Journal of the Royal Institution of Great Britain. London 1830 [illegible]d 1831. $2^1/_2$ Bände.

J. techn. Chem. Journal für technische und ökonomische Chemie von *O. L. Erdmann.* 1828 bis 1833, 18 Bände. Vorläufer von J. pr. Chem.

Kastn. Arch. Archiv für die gesammte Naturlehre, von 1830 an, mit dem 19. Bande unter dem Titel „Archiv für Chemie und Meteorologie" von *K. W. G. Kastner.* Nürnberg 1824 bis 1835. 27 Bände.

Kenngott's Jahresber. Uebersicht der Resultate mineralogischer Forschungen von *G. Ad. Kenngott.* 1844 bis 1868. 12 Bände. Wien, dann Leipzig.

Klaproth Beitr. Beiträge zur chemischen Kenntniß der Mineralkörper von *M. H. Klaproth.* Berlin und Stettin 1795 bis 1815. 6 Bände.

Krit. Zeitschr. s. Zeitschr. Chem.

Leonh. u. Bronn's Jahrbuch s. Jahrb. Miner.

Lieb. Kopp s. J. B.

Lond. R. Soc. Proc. Proceedings of the Royal Society of London.

Mag. Pharm. Magazin der Pharmacie, zuerst von *Hänle*, dann von *Geiger.* Karlsruhe 1823 bis 1831. 36 Bände.

Mém. d'Arcueil. Mémoires de physique et de chimie de la société d'Arcueil. Paris 1807 bis 1817. 3 Bände.

Mem. chem. Soc. Memoirs and proceedings of the chemical Society of London.

Mém. du Mus. Mémoires du Muséum d'histoire naturelle. Paris 1815 bis 1832. 20 Bände.

Müller's Arch. Archiv für Anatomie, Physiologie und wissenschaftliche Medicin von *J. Müller*, 1835 bis 1858, von *Reichert* und *du Bois-Reymond* seit 1859. Berlin, dann Leipzig.

Mulhous. Soc. Bull. Bulletin de la société industrielle de Mulhouse. Bis Juli 1870 40 Bände.

Naturforscher. Der Naturforscher, herausgegeben von *W. Sklarek.* Seit 1868. Berlin.

Oesterr. Vereinszeitschr. Zeitschrift des allgemeinen Oesterreichischen Apothekervereins, redigirt von *Fr. Klinger.* Seit 1866. Wien.

Pharm. Centr. s. Chem. Centr.

Pharm. J. Trans. Pharmaceutical Journal and Transactions. London.

Pharm. Viertelj. Vierteljahrsschrift für practische Pharmacie von *G. C. Wittstein.* 1852 bis 1871. 20 Bände.

Phil. Mag. Philosophical Magazine and Journal, by *Tilloch* (and *Taylor*). London 1798 bis 1826. 68 Bände.

Phil. Mag. Ann. The Philosophical Magazine and Annals, by *R. Taylor* and *R. Phillips.* 1827 bis 1832. 11 Bände.

Phil. Mag. J. The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science, by *Brewster, Taylor* and *R. Phillips.* 1832 bis 1850, 37 Bände.

Phil. Mag. [4]. The London, Edinburg and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, by *Brewster, Taylor, Phillips, Kane* and *Francis.* Seit 1851; bis 1871 42 Bände.

Phil. Trans. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Seit 1665.

Pogg. Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von *J. C. Poggendorff.* Leipzig. Seit 1824; bis 1871 144 Bände und 5 Ergänzungsbände. Fortsetzung von Gilb.

Polyt. Notizbl. Polytechnisches Notizblatt, herausgegeben von *R. Böttger.* Frankfurt a. M. Seit 1846; bis 1871 26 Jahrgänge.

Quart. J. of Sc. und **N. Quart. J. of Sc.** The quarterly Journal of Science, Literature and Art. London 1816 bis 1827, 22 Bände; New Series, 1827 bis 1830. 7 Bände.

Repert. Repertorium für die Pharmacie von *J. A. Buchner*, der erste [illegible] und von *A. F. Gehlen.* Nürnberg und Erlangen 1815 bis 1851.

N. Repert. Neues Repertorium für Pharmacie, herausgegeben von *L. A. Buchner.* München. Seit 1852.

Scher. J. Allgemeines Journal der Chemie, herausgegeben von Dr. *Al. Nic. Scherer.* Leipzig 1799 bis 1803. 10 Bände.

Scher. N. Bl. Nordische Blätter für die Chemie von *Al. Nic. Scherer.* Halle 1817. 1 Band.

Scher. N. Ann. Allgemeine Nordische Annalen für die Chemie von *Al. Nic. Scherer.* Petersburg 1819 bis 1822. 8 Bände.

Schmidt's Jahrb. Jahrbücher der gesammten Medicin von *C. Ch. Schmidt.* Seit 1834. Leipzig.

Schw. Journal für Chemie und Physik, herausgegeben von Dr. *S. C. Schweigger*, später in Verbindung mit *D. Meinecke*, dann mit *Fr. W. Schweigger-Seidel*, endlich von Letzterem allein. Nürnberg und Halle 1811 bis 1833, 69 Bände. Vorgänger von J. pr. Chem.

Sill. Am. J. The American Journal of Science and Arts. 1. Series von *B. Silliman*, später von *B. Silliman* sen. u. jun., 1818 bis 1850, 50 Bände; 2. Series von denselben und *J. D. Dana*, 1851 bis 1870, 50 Bände. Newhaven.

Taschenb. Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker, herausgegeben bis 1803 von *Göttling*, bis 1819 von *Buchholz*, bis 1829 von *Trommsdorff*. 1780 bis 1829, 50 Bände. Weimar und Jena.

Techn. J. B. Jahresbericht über die Fortschritte der chemischen Technologie von *J. R. Wagner*. 1855 bis 1870, 16 Bände. Leipzig.

J. Tr. und N. Tr. Journal der Pharmacie und Neues Journal der Pharmacie von *J. B. Trommsdorff*. Leipzig 1794 bis 1816, 25 Bände, und 1817 bis 1834, 27 Bände.

Tübinger medic.-chem. Untersuch. Medicinisch-chemische Untersuchungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie in Tübingen von *F. Hoppe-Seyler*. Berlin.

Virchow's Arch. Archiv für pathologische Anatomie und Physiologie und für klinische Medicin, herausgegeben von *R. Virchow*. Berlin. Seit 1847.

Voigt N. Pharm. Magazin für den neuesten Zustand der Naturkunde von *J. H. Voigt*. Jena und Weimar 1797 bis 1806, 12 Bände.

Wien. Akad. Ber. Sitzungsberichte der K. K. Akademie der Wissenschaften. Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse. Wien. Seit 1848; bis 1871 64 Bände.

Zeitschr. Chem. oder **Krit. Zeitschr.** Kritische Zeitschrift für Chemie, Physik und Mathematik; nachher „Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, Archiv und kritisches Journal". Herausgegeben von *Erlenmeyer*, *Lewinstein* u. A. 1858 bis 1864, 7 Jahrgänge. Erlangen. — Neue Folge, herausgegeben von *Beilstein*, *Fittig* und *Hübner*. Leipzig 1865; bis 1871 7 Bände.

Zeitschr. ges. Naturw. Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften, herausgegeben von *Giebel* und *Heintz*, jetzt von *Giebel* und *Siebert*. Seit 1853; bis 1870 36 Bände.

Zeitschr. Pharm. Zeitschrift für Pharmacie, herausgegeben von *H. Hirzel*, Leipzig. Bis 1860.

Zeitschr. Phys. Math. Zeitschrift für Physik und Mathematik von *Baumgartner* und *Ettingshausen*. Wien 1826 bis 1832. 10 Bände.

Zeitschr. Phys. u. W. Zeitschrift für Physik und verwandte Wissenschaften von *Baumgartner*, seit 1837 von *Holger*. Wien 1832 bis 1840. 7 Bände.

2. Selbstständige Werke.

Bergman Opusc. Torberni Bergman Opuscula physica et chemica. Holm., Ups. et Aboae. 1779 bis 1790, 6 Bände.

Berzelius Lehrb. Lehrbuch der Chemie von *J. J. Berzelius*, deutsch von *Wöhler*. 3. Aufl. 1833 bis 1841, 10 Bände. — 5. Aufl. Band 1 bis 5, 1843 bis 1848. Dresden und Leipzig.

Bischof, Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie. 1846 bis 1854, 2 Bände. — 2. Aufl. 1863 bis 1866, 3 Bände; Supplementband 1871. Bonn.

Blomstrand, Die Chemie der Jetztzeit vom Standpuncte der elektrochemischen Auffassung aus Berzelius' Lehre entwickelt. Heidelberg 1869.

Bunsen Gasom. Meth. Gasometrische Methoden von Dr. *R. Bunsen*. Braunschweig 1857.

Chevreul, Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale. Paris 1823.

Dalton System. Ein neues System des chemischen Theils der Naturwissenschaft von *John Dalton;* übersetzt von *Fr. Wolff*. Berlin 1812, 2 Bände.

Dana's System. A System of Mineralogie, by *J. D. Dana*. 5. Edition. London New-York 1868.

Davy Elem. Elemente des chemischen Theils der Naturwissenschaft von *Humphry Davy*, übersetzt von *Fr. Wolff*. Berlin 1814.

Dumas angew. Chem. Handbuch der angewandten Chemie von *J. Dumas*, übersetzt von *G. A.* und *Fr. Engelhardt*, dann von *Buchner*. Nürnberg 1830 bis 1850. 8 Bände.

Fresenius qual. Anal. Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse von Dr. *C. R. Fresenius*. 13. Aufl. Braunschweig 1869 und 1870.

Gay-Lussac u. Thénard Recherch. Recherches physico-chimiques par *Gay-Lussac* et *Thénard*. Paris 1811. 2 Bände.

Gerhardt Traité. Traité de chimie organique par *Ch. Gerhardt*. Paris 1853 bis 1856. 4 Bände.

Geuther Lehrb. Lehrbuch der Chemie, gegründet auf die Werthigkeit der Elemente von *A. Geuther*. Jena 1870.

v. Gorup-Besanez Lehrbuch der Chemie. 2. Aufl. Braunschweig 1864, 3 Bände — 1. Band 3. Aufl. 1868; 2. Band 3. Aufl. 1869; 3. Band 2. Aufl. 1867.

Graham Lehrb. *Thomas Graham's* Lehrbuch der Chemie, bearbeitet von *F. J. Otto*. Braunschweig 1840 und 1841. 2 Bände.

Graham-Otto Lehrb. *Graham-Otto's* ausführliches Lehrbuch der Chemie. 3. Aufl. 4 Bände 1854 bis 1863. — 4. Aufl. 1866 bis 1872. Braunschweig.

Handwörterbuch. Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie, begründet von *J. v. Liebig*, *J. C. Poggendorff* und *Fr. Wöhler*, redigirt von *H. Kolbe*, dann von *H. v. Fehling*. 1842 bis 1864, 9 Bände; Band 1 und 2, letzterer mit Abtheilung 1 bis 3 in 2. Aufl. Braunschweig.

N. Handwörterb. Neues Handwörterbuch der Chemie, auf Grundlage des vorigen bearbeitet und redigirt von *H. v. Fehling*. Braunschweig 1871. Im Erscheinen.

Hœfer, Histoire de la chimie. 2. Edition. Paris 1866.

Hoppe-Seyler, Handbuch der physiologischen und pathologisch-chemischen Analyse. 3. Aufl. Berlin 1869.

Knop, W., Kreislauf des Stoffes. Leipzig 1868.

Kühne, Physiol. Chem. Lehrbuch der physiologischen Chemie von *W. Kühne*. Leipzig 1866.

Kopp, H., Geschichte der Chemie. Braunschweig 1843 bis 1847. 4 Bände.

v. Lang, V., Lehrbuch der Krystallographie. Wien 1866.

Lehmann, C. G., Lehrbuch der physiologischen Chemie. 2. Aufl. Leipzig 1853. 3 Bände.

Liebig, Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie. 7. Aufl. Braunschweig 1862, 2 Bände.

— Chemische Briefe. 4. Aufl. Heidelberg 1859. — 5. Aufl. Leipzig 1865.

Limpricht, Grundriß der organischen Chemie, 1856, und Lehrbuch der organischen Chemie, 1860 bis 1862. Braunschweig.

Marignac, C., Recherches sur les formes cristallines de quelques composés chimiques. Genève 1855.

Mayer, A., Lehrbuch der Agriculturchemie. Heidelberg 1871. 2 Theile.

Mitscherlich, F., Lehrbuch der Chemie. 2. Aufl. Berlin 1834 bis 1840, 2 Bände.

Odling, W., Beschreibendes und theoretisches Handbuch der Chemie; deutsch von *A. Oppenheim*. Erlangen 1865. Nur 1 Band erschienen.

Rammelsberg, C. F., Handwörterbuch des chemischen Theils der Mineralogie. Berlin 1841. — Als Supplemente: Repertorium des chemischen Theils der Mineralogie 1. bis 5. Heft. 1843 bis 1853. Berlin. — Handbuch der Mineralchemie. Leipzig 1860.

— Handbuch der krystallographischen Chemie. Berlin 1855. — Die neuesten Forschungen in der krystallographischen Chemie. Leipzig 1857.

H. Rose Anal. Chem. Handbuch der analytischen Chemie von *Heinr. Rose*. 4. Aufl. Berlin 1838, 2 Bände. — Die 5. Aufl. unter dem Titel „Ausführliches Handbuch der analytischen Chemie". Braunschweig 1851, 2 Bände.

Schabus, J. Bestimmung der Krystallgestalten im chemischen Laboratorium erzeugter Producte. Wien 1855.

Scheele Opusc. *Car. Guil. Scheele*, Opuscula chemica et physica. Lipsiae 1788 bis 1789, 2 Bände.

Stas, J. S., Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques. Bruxelles 1860. — Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques, sur les poids atomiques et leur rapports mutuels. Bruxelles 1865; beides zusammen auch deutsch von *Aronstein* unter dem Titel „Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen, über die Atomgewichte und ihre gegenseitigen Verhältnisse von *J. S. Stas.*" Leipzig 1867.

Weltzien, C., Systematische Zusammenstellung der organischen Verbindungen. Braunschweig 1860.

Wöhler, Fr., Die Mineralanalyse in Beispielen. Göttingen 1861.

Wurtz Dictionn. Dictionnaire de chimie pure et appliquée par *Ad. Wurtz.* Paris 1868. Im Erscheinen.

Schriftsteller, deren Namen durch u. (nicht durch und) verbunden sind, haben ihre Untersuchungen gemeinschaftlich veröffentlicht.

Alle Temperaturangaben sind nach dem 100-theiligen Thermometer.

Maass und Gewicht.

In Frankreich gilt durch Gesetz vom 7. April 1795, in Deutschland durch Bundesgesetz vom 17. August 1868 das metrische Maßsystem. In diesem System bildet das Meter mit decimaler Theilung und Vervielfältigung die Grundlage des Maßes und Gewichtes.

Das französische Meter ist ein bestimmter, als *Mètre des Archives* zu Paris aufbewahrter Platinstab, welcher seine richtige Länge bei 0° hat; angefertigt auf Grund der französischen Gradmessung von 1799 als der zehnmillionste Theil des Abstandes des Nordpols vom Aequator oder eines halben Meridians.

Als Urmaß des deutschen Maßsystems gilt derjenige Platinstab, welcher im Besitze der königlich preußischen Regierung sich befindet, im Jahre 1863 durch eine von dieser und der kaiserlich französischen Regierung bestellte Commission mit dem in dem kaiserlichen Archive zu Paris aufbewahrten *Mètre des Archives* verglichen und bei der Temperatur des schmelzenden Eises gleich 1,00000301 Meter befunden worden ist.

Das französische Urgewicht ist ein Kilogramm von Platin, welches bei 0° und auf den luftleeren Raum reducirt sein richtiges Gewicht hat und dann ebensoviel wiegen soll, wie 1000 Cubikcentimeter Wasser von der größten Dichtigkeit (+4°) auf den leeren Raum reducirt. Die Einheit des französischen Gewichtsystems ist das Gramm, der tausendste Theil des obigen Kilogramms oder das Gewicht eines Cubikcentimeters Wasser von +4°.

Als deutsches Urgewicht gilt das im Besitze der königlich preußischen Regierung befindliche Platinkilogramm, welches mit Nummer 1 bezeichnet, im Jahre 1860 durch eine von der königlich preußischen und der kaiserlich französischen Regierung niedergesetzte Commission mit dem in dem kaiserlichen Archive zu Paris aufbewahrten *Kilogramme prototype* verglichen und gleich 0,999999842 Kilogramme befunden worden ist. Die Einheit des deutschen Gewichtsystems bildet das Kilogramm (gleich zwei Pfund). Es ist das Gewicht eines Liters destillirten Wassers bei +4° C.

Die nachstehenden Maße und Gewichte gehören, wenn nicht eingeklammert, dem deutschen und französischen Systeme gemeinschaftlich, wenn eingeklammert [ ] dem letzteren allein an. Die Abkürzungen sind die von der kaiserlich deutschen Normal-Aichungs-Commission durch Circular vom 25. März 1872 vorgeschriebenen.

A. *Längenmaße.* Einheit: das Meter.

Abkürzung.				
	[1 Myriameter]	=	10000	Meter.
km	1 Kilometer	=	1000	„
	[1 Hektometer]	=	100	„
dkm	1 Dekameter oder Kette	=	10	„
m	1 Meter oder Stab	=	1	„
dcm	1 [Decimeter]	=	0,1	„
cm	1 Centimeter oder Neuzoll	=	0,01	„
mm	1 Millimeter oder Strich	=	0,001	„

B. *Flächenmaße.* Französische Einheit: die Are, ein Quadrat von 10 Meter Seite; deutsche Einheit: das Quadratmeter.

	[1 Myriar]	=	1000000	Quadratmeter.
	[1 Kilar]	=	100000	„
ha	1 Hektar	=	10000	„
	[1 Dekar]	=	1000	„
a	1 Ar oder Quadratdekameter	=	100	„
	[1 Deciar]	=	10	„
qm	1 Centiar oder Quadratmeter	=	1	„
qdcm	1 Quadratdecimeter	=	0,01	„
qcm	1 Quadratcentimeter	=	0,0001	„
qmm	1 Quadratmillimeter	=	0,000001	„

C. *Körpermaße.* Einheit: das Liter, ein Würfel von 1 Decimeter Seite.

cbm	[1 Kiloliter] oder Cubikmeter	=	1000	Liter.
hl	1 Hektoliter oder Faß	=	100	„
	[1 Dekaliter]	=	10	„
l	1 Liter, Cubikdecimeter oder Kanne	=	1	„
	[1 Deciliter]	=	0,1	„
	[1 Centiliter]	=	0,01	„
cbcm	1 Cubikcentimeter	=	0,001	„
cbmm	1 Cubikmillimeter	=	0,00001	„

Das halbe Liter heißt der Schoppen, 50 Liter sind ein Scheffel.

D. *Gewichte.* Französische Einheit: das Gramm; deutsche Einheit: das Kilogramm.

	[1 Milliar] oder Tonne	=	1000	Kilogramm.
	[1 Quintal]	=	100	„
	[1 Myriagramm]	=	10	„

kg	1 Kilogramm	=	1000	Gramm.
	[1 Hektogramm]	=	100	„
dkg	1 Dekagramm	=	10	„
g	1 Gramm	=	1	„
dcg	1 Decigramm	=	0,1	„
cg	1 Centigramm	=	0,01	„
mg	1 Milligramm	=	0,001	„

Ein halbes Kilogramm heißt das Pfund, 50 Kilogramm oder 100 Pfund heißen Centner.

Zur Reduction einiger älterer oder anderweitiger Maße und Gewichte diene Folgendes:

1. *Längenmaße.* 1 Ruthe preuß. = 12′, 1 Klafter österr. = 6′, 1 Yard = 3, 1 Toise = 6′.

1 Meter = 3,18620 rheinländ. Fuß, 3,163706 österr., 3,280917 engl., 3,078444 Pariser Fuß.

1 Centimeter = 0,3823438 rheinländ. Zoll, 0,3796446 Wiener, 0,3937100 engl., 0,3694133 Pariser Zoll.

1 Millimeter = 0,4588127 rheinländ. Linien, 0,4555736 Wiener, 0,443296 Pariser Linien.

2. *Flüssigkeitsmaße.* 1 Liter = 0,8733386 preuß. Quart, 0,7068225 österr. Maaß, 0,2201003 engl. Gallons.

3. *Cubikmaße.* 1 Cubikmeter = 32,34588 preußische Cubikfuß, 31,6656 österr., 35,31715 engl., 29,17386 franz. Cubikfuß.

1 Cubikcentimeter = 0,0558937 preuß. Cubikzoll, 0,0547182 österr., 0,0610 engl., 0,0504124 Pariser Kubikzoll.

4. *Gewichte.* 1 Kilogramm = 2,138072 alt-preuß. Pfund, 1,785662 Wiener, 2,441899 russ., 2,204610 engl. Pfund Avoir du poids, 2,679213 Pfund Troy, 2,042 alt-franz. Livre.

1 Gramm = 16,091023 Gran Nürnberger Gewicht, 16,4204 preuß. Medicinalgewicht, 13,7140 Gran österr. Medicinalgewicht, 15,4323 Grain Troy, 18,8272 franz. Grain, 22,5045 Dola russ.

1 Pariser Cubikzoll Wasser bei +4° wiegt 19,836 Gramm = 319,4 Gran Nürnberger Gewicht; 1 rheinländ. Cubikzoll Wasser wiegt 17,891 Gramm = 288,1 Nürnb.; 1 engl. Cubikzoll Wasser wiegt 16,381 Gramm = 264,5 Gran Nürnberger Gewicht.

1 Medicinalpfund (zu 12 Unzen) wiegt Gramme: Oesterreich = 420,009 Gramm; Holland = 374,96 Gramm; England, Troygewicht = 372,9986 Gramm; Bayern = 360 Gramm; Nürnberg = 357,66391 Gramm; Hannover = 357,56686 Gramm; Schweden = 356,22687 Gramm; Preußen = 350,78348 Gramm.

1 Pfund wird eingetheilt in 7680 Gran Medicinalgewicht Preußen und Oesterreich, 5760 Grain Troy England, 9216 Grain Frankreich, 9216 Dola Rußland. — Seit Einführung des neuen Gewichtssystems ist (in Deutschland und Frankreich) kein von diesem abweichendes Medicinalgewicht anwendbar.

Vergleich der Aräometerscalen.

Nach G. Th. Gerlach (*Analyt. Zeitschr.* 4, 1; 5, 185; 9, 437).

Gay-Lussac's Volumeter. — Die Zahlen der Scala geben an, wieviel Raumtheile einer Flüssigkeit das in derselben schwimmende Volumeter verdrängt, wobei der Punct an der Scala, bis zu welchem das Volumeter in Wasser einsinkt, mit 100°, derjenige, bis zu welchem es in einer Flüssigkeit von 2,0 spec. Gew. einsinkt, mit 50 bezeichnet und der Raum zwischen beiden Puncten in 50 gleiche Theile getheilt ist. Diese Theilung wird auch oberhalb des Punctes 100 in gleichen Abständen für Flüssigkeiten, welche leichter als Wasser sind, fortgeführt. Demnach berechnet sich das spec. Gew. (s) einer Flüssigkeit aus den Volumetergraden (n), nach $\frac{100}{n} = s$.

Gay-Lussac's hundertgradiges Aräometer. — Der Nullpunct der Scala ist derjenige Punct, bis zu welchem das Aräometer in Wasser von 4°,1 beim Schwimmen eintaucht; der ganze in Wasser schwimmende Theil des Instruments ist in 100 gleiche Raumtheile getheilt, welche Theilung auch aufwärts vom Nullpuncte fortgesetzt ist. Das spec. Gew. (s) einer Flüssigkeit berechnet sich aus den Graden (n) dieses Aräometers a. für Flüssigkeiten, welche leichter als Wasser sind, nach der Formel $\frac{100}{100 + n} = s$; b. für schwerere Flüssigkeiten nach $\frac{100}{100 - n} = s$, und zwar in der Regel für 4°,1 C.

Brix' amtliches preußisches Aräometer ist wie Gay-Lussac's hundertgradiges Aräometer construirt, doch entsprechen 100 Grade Gay-Lussac 400 Graden Brix.

Twaddle's Aräometer oder *Hydrometer.* — Nur für specifisch schwerere Flüssigkeiten gebräuchlich, sinkt in Wasser bis zum Nullpuncte ein und entspricht jeder Theilstrich seiner Scala gleichmäßig einer Zunahme des spec. Gew. von 0,005; also entsprechen

10	20	30	40	50	60	70	80	90	100° Twaddle,
1,05	1,10	1,15	1,20	1,25	1,30	1,35	1,40	1,45	1,50 spec. Gew.;

allgemein sind die Grade (n) Twaddle nach der Formel $\frac{\frac{n}{2} + 100}{100} = s$ auf spec. Gew. reducirbar.

Beck's Aräometer. — Der Nullpunct ist derjenige, bis zu welchem das Aräometer in Wasser von 10° R. einsinkt, in einer Flüssigkeit von 0,85 specifischem Gewicht zeigt es 30°. Der Zwischenraum zwischen beiden Puncten ist in 30 gleich große Theile getheilt und diese Theilung beiderseits verlängert. Nach der Formel $\frac{100}{100 + (0{,}5882 \,.\, n)} = s$ für leichtere, und $\frac{100}{100 - (0{,}5882 \,.\, n)} = s$ für schwerere Flüssigkeiten lassen sich die Grade (n) von Beck's Aräometer auf spec. Gew. zurückführen; beispielsweise sind bei 10° R. für schwerere Flüssigkeiten

5	10	20	30	40	50	60	70	75°	Beck,
1,0303	1,0625	1,1333	1,2143	1,3077	1,4167	1,5454	1,7000	1,7895	spec. Gew.

und für Flüssigkeiten leichter als Wasser:

5	10	15	20	30	40	50	60	70°	Beck,
0,9714	0,9444	0,9189	0,8947	0,8500	0,8095	0,7727	0,7391	0,7083	spec. Gew.

Baumé's Aräometer. — Für specifisch leichtere und für schwerere Flüssigkeiten sind zwei Instrumente vorhanden, bei deren Angaben entweder (früher) verschiedene Ausgangspuncte gedient haben, oder (jetzt) ein und derselbe Ausgangspunct zu Grunde gelegt ist.

a. **Baumé's** Scala für leichtere Flüssigkeiten trägt stets den Nullpunct an der Stelle, bis zu welcher das Aräometer in 10-proc. Kochsalzlösung einsinkt, zeigt in Wasser schwimmend 10° und setzt die so gewonnene Theilung aufwärts fort. Die Formel $\frac{100}{100 + [t \cdot (n - 10)]} = s$ dient die Grade dieses Aräometers auf spec. Gew. zu reduciren, wobei, je nachdem das Instrument für die Temperaturen

10 12 14° R.

angefertigt ist, für t die Zahlen

0,6855 0,6834 0,6813

einzusetzen sind.

b. An **Baumé's** *früherer* Scala für specifisch schwerere Flüssigkeit liegt der Nullpunct beim spec. Gew. des Wassers, in einer 15-proc. Kochsalzlösung zeigt das Aräometer 15°, $^1/_{15}$ des so gewonnenen Zwischenraums bildet die Einheit der nach unten fortgesetzten Theilung. Diese Scala ist nicht mehr in Gebrauch. — Bei der *jetzt* gebräuchlichen Baumé'schen Scala dienen eine 10-proc. Kochsalzlösung und andererseits Wasser zur Bestimmung der mit 10 und mit 0° bezeichneten Puncte, $^1/_{10}$ des so gewonnenen Zwischenraums bildet die Einheit der nach unten fortgesetzten Theilung. Oder man benutzt zur Bestimmung des zweiten festen Punctes Schwefelsäure von 1,817 spec. Gew. bei 14° R. und bezeichnet diesen Punct mit 66°. Nach **Gerlach's** Bestimmungen des spec. Gew. einer 10-proc. Kochsalzlösung entsprechen 10 Grade **Baumé**, je nachdem das Aräometer für

10 12 14° R.

angefertigt ist, dem spec. Gew.

1,073596 1,07335 1,07311;

die Angaben dieser Aräometer werden nach der (der obigen entsprechenden) Formel $\frac{100}{100 - (t \cdot n)} = s$ in spec. Gew. übertragen; 66° **Baumé** sind gleich, bei Instrumenten für

10 12 14° R.,

1,82625 1,82164 1,81706 spec. Gew.

Die ausführliche Vergleichstabelle von **Baumé's** Aräometer zu spec. Gew. s. umstehend.

Holländische Aräometer. — Der Raum zwischen den bei dem spec. Gew. des Wassers von 10° R. liegendem Nullpuncte und dem spec. Gew. 1,074626 [nach der (ungenauen) Voraussetzung das spec. Gew. einer 10-proc. Kochsalzlösung bei 10° R.] ist in 10 Th. getheilt, und diese Theilung beiderseits weitergeführt. Die Formeln $\frac{100}{100 \pm (0,69444 \cdot n)} = s$ dienen die Grade dieser Aräometer für leichtere (+) und schwerere Flüssigkeiten (—) zu reduciren.

Cartier's Aräometer. — Eine Abänderung von **Baumé's** Aräometer für leichtere Flüssigkeiten, welches 10° B. mit 11° bezeichnet und 16° in 15 Theile theilt. Nach anderen Angaben ist Grad 22 **Baumé** = 22° **Cartier**, aufwärts und abwärts entsprechen 16° **Baumé** 15° **Cartier**. Nach noch anderen Angaben [**Maroseau** (*J. Pharm.* 16, 482; dieses Handb., 5. Aufl., I, XIX)] entspricht der Grad 10 auch bei **Cartier**, wie bei B. dem spec. Gew. des Wassers bei 10° R.; zur Reduction von Angaben dieser Cartier'schen Aräometer dient nach **Gerlach** die Formel $\frac{100}{100 + [0,761234 \cdot (n - 100)]}$ = s, oder folgende Tabelle:

Cartier's Aräometer bei 10° R. = 12°,5 C.

° Cartier.	Spec. Gew.	° Cartier.	Spec. Gew.	° Cartier.	Spec. Gew.	° Cartier.	Spec. Gew.	° Cartier.	Spec. Gew.	° Cartier.	Spec. Gew.
10	1,000	16	0,956	22	0,916	28	0,879	34	0,845	40	0,814
11	0,992	17	0,949	23	0,909	29	0,872	35	0,840	41	0,809
12	0,985	18	0,942	24	0,903	30	0,867	36	0,835	42	0,804
13	0,977	19	0,935	25	0,897	31	0,862	37	0,830	43	0,799
14	0,970	20	0,929	26	0,891	32	0,856	38	0,825	44	0,794
15	0,963	21	0,922	27	0,885	33	0,851	39	0,819		

Eine Tabelle für 15° C. s. in *Wurtz' Dictionnaire* 1, 362.

Aräometer für Flüssigkeiten, schwerer als Wasser.
Nach G. Th. Gerlach (*Analyt. Zeitschr.* 9, 440).

Grade.	Gay-Lussac's 100-gradiges Aräometer.	Baumé's Aräometer bei 14° R.	Grade.	Gay-Lussac's 100-gradiges Aräometer.	Baumé's Aräometer bei 14° R.	Grade.	Baumé's Aräometer bei 14° R.
0	1,0000	1,0000	26	1,3514	1,2153	51	1,5325
1	1,0101	1,0068	27	1,3699	1,2254	52	1,5487
2	1,0204	1,0138	28	1,3889	1,2357	53	1,5652
3	1,0309	1,0208	29	1,4085	1,2462	54	1,5820
4	1,0417	1,0280	30	1,4286	1,2569	55	1,5993
5	1,0526	1,0353	31	1,4493	1,2677	56	1,6169
6	1,0638	1,0426	32	1,4706	1,2788	57	1,6349
7	1,0753	1,0501	33	1,4925	1,2901	58	1,6533
8	1,0870	1,0576	34	1,5152	1,3015	59	1,6721
9	1,0989	1,0653	35	1,5385	1,3131	60	1,6914
10	1,1111	1,0731	36	1,5625	1,3250	61	1,7111
11	1,1236	1,0810	37	1,5873	1,3370	62	1,7313
12	1,1364	1,0890	38	1,6129	1,3494	63	1,7520
13	1,1494	1,0972	39	1,6393	1,3619	64	1,7731
14	1,1628	1,1054	40	1,6667	1,3746	65	1,7948
15	1,1765	1,1138	41	1,6949	1,3876	66	1,8171
16	1,1905	1,1224	42	1,7241	1,4009	67	1,8398
17	1,2048	1,1310	43	1,7544	1,4143	68	1,8632
18	1,2195	1,1398	44	1,7857	1,4281	69	1,8871
19	1,2346	1,1487	45	1,8182	1,4421	70	1,9117
20	1,2500	1,1578	46	1,8519	1,4564	71	1,9370
21	1,2658	1,1670	47	1,8868	1,4710	72	1,9629
22	1,2821	1,1763	48	1,9231	1,4860	73	1,9895
23	1,2987	1,1858	49	1,9608	1,5012	74	2,0167
24	1,3158	1,1955	50	2,0000	1,5167	75	2,0449
25	1,3333	1,2053					

Aräometer für Flüssigkeiten, leichter als Wasser.
Nach Gerlach (*Analyt. Zeitschr.* 9, 443).

Grade.	Gay-Lussac's 100-gradiges Aräometer.	Baumé's Aräometer bei 10° R.	Grade.	Gay-Lussac's 100-gradiges Aräometer.	Baumé's Aräometer bei 10° R.	Grade.	Gay-Lussac's 100-gradiges Aräometer.	Baumé's Aräometer bei 10° R.
0	1,0000	—	21	0,8264	0,9300	41	0,7092	0,8249
1	0,9901	—	22	0,8197	0,9241	42	0,7042	0,8202
2	0,9804	—	23	0,8130	0,9183	43	0,6993	0,8156
3	0,9709	—	24	0,8065	0,9125	44	0,6944	0,8111
4	0,9615	—	25	0,8000	0,9068	45	0,6897	0,8066
5	0,9524	—	26	0,7937	0,9012	46	0,6849	0,8022
6	0,9434	—	27	0,7874	0,8957	47	0,6803	0,7978
7	0,9346	—	28	0,7813	0,8902	48	0,6757	0,7935
8	0,9259	—	29	0,7752	0,8848	49	0,6711	0,7892
9	0,9174	—	30	0,7692	0,8795	50	0,6667	0,7849
10	0,9091	1,0000	31	0,7634	0,8742	51	—	0,7807
11	0,9009	0,9932	32	0,7576	0,8690	52	—	0,7766
12	0,8929	0,9865	33	0,7519	0,8639	53	—	0,7725
13	0,8850	0,9799	34	0,7463	0,8588	54	—	0,7684
14	0,8772	0,9733	35	0,7407	0,8538	55	—	0,7643
15	0,8696	0,9669	36	0,7353	0,8488	56	—	0,7604
16	0,8621	0,9605	37	0,7299	0,8439	57	—	0,7565
17	0,8547	0,9542	38	0,7246	0,8391	58	—	0,7526
18	0,8475	0,9480	39	0,7194	0,8343	59	—	0,7487
19	0,8403	0,9420	40	0,7143	0,8295	60	—	0,7449
20	0,8333	0,9359						

ERSTE UNTERABTHEILUNG.

NICHTMETALLISCHE EINFACHE STOFFE.

Die *Nichtmetalle, Ametalle,* BERZELIUS' *Metalloide,* sind bei gewöhnlicher Temperatur und bei gewöhnlichem Luftdruck theils gasförmig: Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Chlor und ohne Zweifel auch Fluor; theils tropfbar-flüssig: Brom; theils fest: Kohlenstoff, Bor, Phosphor, Schwefel, Selen und Jod. Die festen sind entweder durchsichtig: Kohlenstoff, Bor, Phosphor, Schwefel; oder nur sehr wenig durchscheinend und dabei metallglänzend: Selen, Jod; oder endlich undurchsichtig: Kohlenstoff im graphitförmigen und amorphen, Bor und Phosphor im amorphen Zustande. Mit Ausnahme des amorphen und graphitförmigen Kohlenstoffs sind alle im tropfbaren oder festen Zustande sich darstellende Nichtmetalle Isolatoren der Elektricität.

Nach ihren chemischen Verhältnissen lassen sie sich eintheilen:

1. In elektronegativere, die *Oxygenoide, Chloroide* oder *Zünder:* Sauerstoff, Fluor, Chlor, Brom, Jod, Selen, Schwefel.

2. In elektropositivere, die *Inflammabilien* oder *Metalloide im engeren Sinne:* Phosphor, Bor, Kohlenstoff, Wasserstoff.

3. Der Stickstoff bleibt auf Grund seines eigenthümlichen Verhaltens für sich.

ERSTES KAPITEL.

SAUERSTOFF.

PRIESTLEY. *Exper. and Observ. on differ. kinds of air.* London 1775—1777. 2, 29; 3, 1.
— *Exper. and Observ. relating to various branches of natural Philosophy.* London 1779. 1, 192.
SCHEELE. *Abhandlung von der Luft und dem Feuer.* Upsala u. Leipzig 1777.
— Neue Bemerkungen. *Crell. Ann.* 1785, 2, 229 u. 291.
LAVOISIER's Abhandlungen. *Crell. chem. J.* 4, 140; 5, 125. — *Crell. chem. Ann.* 1786. 1, 33 u. 136; — 1788. 1, 354, 441, 528, 550 u. 552; 2, 55, 262, 431 u. 433; — 1789. 1, 145, 162, 260 u. 323; 2, 68, 145 u. 433; — 1790. 1, 69 u. 518; — 1791. 1, 71.
— *System der antiphlogistischen Chemie,* übers. v. HERMBSTÄDT. 1803. 1. 29 bis 122.

BERZELIUS über die elektrochemische Verbrennungstheorie. *Schw.* 6, 119. — *Lehrbuch der Chemie*, 3. Aufl. 5, 46.
GROTTHUSS über Verbrennung. *Gilb.* 33, 212. — *Schw.* 4, 238. — *Gilb.* 58, 345. — *Gilb.* 69, 241.
H. DAVY über die Flamme. *Schw.* 20, 134 u. 175; *Gilb.* 56, 113 u. 225.
WALDIE über die Flamme. *Phil. Mag. J.* 13, 86; *J. pr. Chem.* 15, 223.
HILGARD über die Flamme. *Ann. Pharm.* 92, 129; *J. B.* 1854, 287.
FRANKLAND über Lichtentwicklung in Flammen. *Lond. R. Soc. Proc.* 11, 137, 366; *Pogg.* 105, 296; *J. B.* 1861, 89. — *Pharm. J. Trans.* [2] 9, 127; *Ann. Pharm. Suppl.* 6, 308; *J. B.* 1867, 126.

Einleitung der Verbrennung durch Platin u. s. w.: ERMAN, *Abhandl. der Acad. d. Wissensch. in Berlin für 1818 u. 1819.* S. 368. — DÖBEREINER, *Schw.* 34, 91; — 38, 321 (auch *Gilb.* 74, 269); *Schw.* 39, 159; — 42, 60; — 63, 465: — *Kastn. Arch.* 2, 225; — ferner: *Ueber neuentdeckte höchst merkwürdige Eigenschaften des Platins u. s. w.* Jena 1823. — DULONG u. THÉNARD, *Ann. Chim. Phys.* 23, 440; auch *Gilb.* 76, 83. — *Ann. Chim. Phys.* 24, 380; auch *Schw.* 40, 229; *Gilb.* 76, 89; *Kastn. Arch.* 1, 81. — PLEISCHL, *Schw.* 39, 142, 201 u. 351 (letzteres auch *Gilb.* 76, 98); *Repert.* 17, 97. — C. G. GMELIN, *Schw.* 38, 515. — PFAFF, *Schw.* 40, 1. — DANA, *Sill. am. J.* 8, 198; auch *Schw.* 43, 380. — SCHWEIGGER, *Schw.* 39, 223; — 40, 10 u. 237. — KARMARSCH, *Gilb.* 75, 83. — CHLADNI, *Gilb.* 61, 346; — 75, 98. — STRATINGH, *Repert.* 21, 410. — VAN DYCK, *Repert.* 21, 235. — WÖHLER, *Berzel. Jahresber.* 4, 69. — TURNER, *Ed. Phil. J.* 11, 99; — 12, 311; der Anfang auch *Pogg.* 2, 210. — W. HENRY, *Ann. Phil.* 21, 364; 25, 416. — W. CHARLES HENRY, *Phil. Mag. J.* 6, 354; auch *J. pr. Chem.* 5, 109; Ausz. *Pogg.* 36, 150. — *Phil. Mag. J.* 9, 324; auch *Pogg.* 39, 385, auch *J. pr. Chem.* 9, 347. — GRAHAM, *N. Quart. J. of Sc.* 6, 354. — FARADAY, *Pogg.* 33, 149. — DELARIVE u. MARCET, *Ann. Chim. Phys* 39, 328. — DELARIVE, *Pogg.* 46, 489 u. 492; — *Pogg.* 54, 386 u. 397.

Ozon:

SCHÖNBEIN. *Pogg.* 50, 616. — 59, 240. — *Ergänzungsb.* 2, 224. — 63, 520. — 65, 69, 161, 173, 190, 196. — *Ueber die langsame Verbrennung der Körper in atmosph. Luft.* Basel 1845. — *J. pr. Chem.* 34, 492. — *Pogg.* 66, 291; 67, 78, 225, 240. — 68, 42. — 71, 517. — 72, 450; *J. pr. Chem.* 42, 383; *J. B.* 1847-48, 329. — *Pogg.* 75, 361. — *Mémoire sur l'ozone. Bâle* 1849; *Ann. Pharm.* 72, 222; *J. B.* 1849, 221. — *Pogg.* 78, 162; *J. B.* 1849, 222. — *J. pr. Chem.* 51, 321; *J. B.* 1850, 251. — *J. pr. Chem.* 52, 135, 183; *J. B.* 1851, 297. — *J. pr. Chem.* 53, 65; *J. B.* 1851, 298. — *J. pr. Chem.* 53, 248, 501; *J. B.* 1851, 299. — *J. pr. Chem.* 54, 7, 65; *J. B.* 1851, 298. — *J. pr. Chem.* 55, 1; *J. B.* 1852, 299. — *J. pr. Chem.* 55, 129; *J. B.* 1852, 301. — *J. pr. Chem.* 56, 343; *J. B.* 1852, 303. — *Wien. Akad. Ber.* 11, 464; *J. pr. Chem.* 61, 193; *J. B.* 1853, 312. — *Ann. Pharm.* 89, 257; *J. B.* 1854, 287. — *J. pr. Chem.* 65, 96; *J. B.* 1855, 267. — *J. pr. Chem.* 66, 272; *J. B.* 1855, 267. 291. — *Phil. Mag.* [4] 11, 137; *J. pr. Chem.* 67, 496; *J. B.* 1856, 265. — *Pogg.* 100, 1; *J. B.* 1857, 62. — *Ann. Pharm.* 102, 129; *J. B.* 1857, 81. — *J. pr. Chem.* 75, 73; *J. B.* 1858, 54. — *J. pr. Chem.* 75, 101; *J. B.* 1858, 55. — *J. pr. Chem.* 77, 257; *J. B.* 1859, 60. — *J. pr. Chem.* 79, 65; *J. B.* 1859, 63. — *J. pr. Chem.* 80, 257; *J. B.* 1860, 54. — *J. pr. Chem.* 81, 1; *J. B.* 1860, 55. — *J. pr. Chem.* 81, 257; *J. B.* 1860, 56. — *Phil. Mag.* [4] 21, 88; *J. pr. Chem.* 83, 95; *J. B.* 1860, 58. — *J. pr. Chem.* 83, 86. — 84, 406; *J. B.* 1861, 96, 98. — *J. pr. Chem.* 84, 193; *J. B.* 1861, 154. — *J. pr. Chem.* 86, 65; *J. B.* 1862, 41, 48. — *J. pr. Chem.* 89, 7; *J. B.* 1863, 143, 842. — *J. pr. Chem.* 89, 323; *J. B.* 1863, 577. — *J. pr. Chem.* 93, 24; *J. B.* 1864, 121, 170. — *J. pr. Chem.* 95, 385; *J. B.* 1865, 423. — *J. pr. Chem.* 95, 469; *J. B.* 1865, 121. — *J. pr. Chem.* 98, 257, 280; *J. B.* 1866, 101. — *J. pr. Chem.* 99, 11; *J. B.* 1866, 102. — *J. pr. Chem.* 100, 469; *J. B.* 1867, 133. — *J. pr. Chem.* 101, 321; *J. B.* 1867, 180. — *J. pr. Chem.* 102, 145; *J. B.* 1867, 132. — *J. pr. Chem.* 105, 198. — *N. Repert. Pharm.* 18, 356.
HOUZEAU. *Compt. rend.* 40, 947; *J. pr. Chem.* 65, 499; *J. B.* 1855, 286. — *Compt. rend.* 43, 34; *J. pr. Chem.* 70, 340; *Pogg.* 99, 165; *J. B.* 1856, 264. — *Compt.*

rend. 45, 873; *J. B.* 1857, 80. — *Compt. rend.* 46, 89; *J. pr. Chem.* 75, 110; *J. B.* 1858, 61. — *Compt. rend.* 50, 829; *J. pr. Chem.* 81, 117; *J. B.* 1860, 54. — *Ann. Chim. Phys.* [3] 62, 129; *J. B.* 1861, 96. — *Compt. rend.* 52, 809, 1021; *J. B.* 1861, 164. — *Ann. Chim. Phys.* [3] 67, 466; *J. B.* 1863, 140. — *Compt. rend.* 58, 798; *Chem. Centr.* 1864, 1007; *J. B.* 1864, 123. — *Ann. Chim. Phys.* [4] 7, 84; *J. B.* 1865, 122. — *Compt. rend.* 60, 788; *J. B.* 1865, 151. — *Compt. rend.* 61, 1113; *Chem. Centr.* 1866, 221; *J. B.* 1865, 122. — *Compt. rend.* 62, 426; *J. B.* 1866, 144. — *Compt. rend.* 66, 314, 491; *Chem. Centr.* 1868, 316.

Andrews. *Chem. Gaz.* 1855, 339; *Ann. Pharm.* 97, 371; *J. B.* 1855, 288. — *Lond. R. Soc. Proc.* 16, 63; *Ann. Pharm. Suppl.* 6, 125; *J. B.* 1867, 179.

Andrews u. Tait. *Lond. R. Soc. Proc.* 8, 498; *Ann. Pharm.* 104, 128; *J. B.* 1857, 78. — *Lond. R. Soc. Proc.* 9, 606; *Ann. Pharm.* 112, 185; *J. B.* 1859, 64. — *Chem. News* 1, 232; *Zeitschr. Chem.* 3, 372; *J. B.* 1860, 59. — *Phil. Trans.* 1860, 113; *Pogg.* 112, 249; *J. B.* 1861, 99.

v. Babo. *Ann. Pharm. Suppl.* 2, 265; *J. B.* 1863, 131.

v. Babo u. Claus. *Ann. Pharm. Suppl.* 2, 297; *J. B.* 1863, 137. — *Ann. Pharm.* 140, 348; *J. B.* 1866, 98.

Soret. *Compt. rend.* 39, 504; *J. B.* 1854, 256. — *Compt. rend.* 56, 390; *Ann. Pharm.* 127, 38; *J. B.* 1863, 135. — *Compt. rend.* 57, 604; *Ann. Pharm.* 130, 95; *J. B.* 1863, 138. — *Ann. Chim. Phys.* [4] 7, 113; *Chem. Centr.* 1866, 33; *J. B.* 1865, 120. — *Ann. Chim. Phys.* [4] 13, 257; *Ann. Pharm. Suppl.* 5, 148; *J. B.* 1867, 128.

Oxygen, Lavoisier; im freien Zustande, als Gas: *Lebensluft*, Condorcet, *reine Luft*, *Feuerluft*, Scheele, *dephlogistisirte Luft*, Priestley.

Geschichte. Die ältern Chemiker hielten die atmosphärische Luft für eine einfache Materie. Scheele und Priestley fanden, daß sie aus zwei verschiedenen Luftarten bestehe, von denen nur die eine im Stande sei, die Verbrennung brennbarer Körper zu bewirken und das Leben der Thiere zu unterhalten, und Priestley stellte 1774, Scheele, welchem seine Entdeckung unbekannt geblieben war, 1775 diesen zur Verbrennung und zur Respiration dienenden Theil der Luft, das Sauerstoffgas, für sich dar. Lavoisier zeigte hierauf, daß die Verbrennung der Körper in einer Verbindung derselben mit Sauerstoff bestehe und gründete hierauf die *antiphlogistische Verbrennungstheorie.*

Vorkommen. Der Sauerstoff ist von allen Stoffen der in der größten Menge vorkommende; er macht wenigstens 1/3 der festen Erdrinde aus, welche, so weit wir sie kennen, größtentheils aus Metalloxyden und Sauerstoffsalzen besteht. Das Wasser enthält 0,89, die Luft 0,23 dem Gewicht nach von diesem Stoffe; auch findet er sich in den meisten organischen Verbindungen.

Darstellung. 1. Durch Erhitzen von chlorsaurem Kali bis zum schwachen Glühen. — Hierbei verwandelt sich $K.O.ClO^5$, unter Entwicklung von 6 O (39 Proc.), in KCl. Man erhitzt das Salz über Kohlen oder Weingeist in einer mit einem Gasentwicklungsrohr verbundenen Glasretorte, welche nach Bucholz (*Schw.* 6, 219) nur zu 1/16 mit dem Salz gefüllt wird, weil es sich nach dem Schmelzen stark aufbläht, daher auch die Erhitzung nicht zu rasch gesteigert werden darf; Gay-Lussac u. v. Humboldt befeuchten das Salz schwach mit Wasser, damit die sich zuerst entwickelnden Wasserdämpfe die Luft des Gefäßes austreiben. Zusatz von Manganhyperoxyd befördert die Zersetzung des chlorsauren Kalis. Döbereiner. — Auch Kupferoxyd und verschiedene andere Oxyde wirken ähnlich. Mitscherlich. — Diese Wirkung kommt namentlich allen den Oxyden und Hyperoxyden zu, welche die Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyds befördern; sehr wirksam ist auch Eisenoxyd. Auch Graphit befördert die Sauerstoffentwicklung, dabei etwas Kohlensäure bildend, jedoch ohne Explosion zu veranlassen. Schönbein. — Während chlors. Kali für sich allein erst bedeutend oberhalb seines Schmelzpunctes (über 350°) Sauerstoff entwickelt, beginnt die Entwicklung, wenn es gemischt ist mit dem gleichen Gewicht von gefälltem Eisenoxyd bei 110° bis 120°, von Manganhyperoxyd bei 200 bis 205°, von Kupferoxyd bei 230 bis 235°, von Platinschwarz bei 260 bis 270°, von Bleihyperoxyd bei 280 bis 285°; mit den drei ersten Substanzen geräth die Masse ins Glühen. Wiederhold (*Pogg.* 116, 171; *J. B.* 1862, 76. — *Pogg.* 118, 186; *J. B.* 1863, 157). — Um

einen möglichst gleichmäßigen, langsamen Gasstrom zu erhalten, ist es zweckmäßig, Kochsalz hinzuzusetzen, z. B. 2 Th. chlors. Kali, 2 Th. Kochsalz, 3 Th. Eisenoxyd, oder 12 Th. chlors. Kali, 6 Th. Kochsalz, 1 Th. Braunstein anzuwenden. v. Babo. — Das aus chlors. Kali bereitete Sauerstoffgas enthält Chlor, Marignac (*Ann. Pharm.* 44, 13), besonders wenn dem chlors. Kali Braunstein, Bleihyperoxyd oder chroms. Bleioxyd zugesetzt war, Erdmann u. Marchand (*J. pr. Chem.* 31, 274), A. Vogel (*Repert. Pharm.* [3] 3, 145; *J. B.* 1849, 221), Poggendorff (*Pogg.* 77, 17; *J. B.* 1849, 221), Chevreul (*Compt. rend.* 29, 296; *J. B.* 1849, 221). — Bei einer Darstellung von Sauerstoff aus chlors. Kali und Braunstein in großem Maßstabe entstand eine gefährliche Explosion, welche die starke eiserne Entwicklungsflasche zerschmetterte, ohne daß die Ableitungsröhre sich verstopft hatte, Bourgoin; Debray (*Deutsche Ges.* 3, 247). Nach Letzterem war wahrscheinlich eine ungenügende Menge Braunstein angewandt worden. Bei Anwendung gleicher Gewichte beider Substanzen und des sicherer rein zu erhaltenden rothen Manganoxyduloxyds statt des Hyperoxyds hat sich in Deville's Laboratorium nie ein Unfall ereignet. — Ueber die Ursachen der Wirksamkeit von Braunstein u. s. w. vergl. Schönbein (*J. pr. Chem.* 65, 96; *J. B.* 1855, 267. — *Pogg.* 100, 1; *J. B.* 1857, 62), Wiederhold (*a. a. O.*), Krebs (*Zeitschr. Chem.* 13, 243).

2. Durch Glühen von Quecksilberoxyd. — HgO zerfällt in Quecksilberdampf, der sich im kälteren Theil des Apparats verdichtet, und in (7,4 Proc.) Sauerstoffgas. Wegen der hier nöthigen höheren Temperatur ist es gut, die Retorte zuvor mit Lehm, der mit Kuhhaaren gemengt ist, zu beschlagen. Dem Sauerstoffgas kann Untersalpetersäuredampf beigemengt sein, wenn das Quecksilberoxyd noch Salpetersäure enthielt.

3. Durch heftiges Rothglühen von gepulvertem Braunstein. — Unter Braunstein werden mehrere natürliche Oxyde des Mangans zusammenbegriffen. Das geeignetste zur Sauerstoffgasbereitung ist der *Pyrolusit*, MnO^2; 3 At. desselben = Mn^3O^6, zerfallen in zurückbleibendes Mn^3O^4 und in 2 O (12,3 Proc.), welches entweicht; er ist krystallisch und giebt ein graues Pulver. Der *Manganit*, Mn^2O^3,H^2O, ist auf gleiche Art krystallisirt, giebt aber ein braunes Pulver; 3 At. desselben = Mn^6O^9, $3H^2O$ zerfallen in Mn^6O^8, und in 1 At. Sauerstoff (also nur 3 Proc.), welcher mit dem Wasserdampf entweicht. Der *Psilomelan* oder das *Hartmangan*, Mn^2O^3, ist unkrystallisch, dicht und hart; 3 At. = Mn^6O^9 geben Mn^6O^8 und 1 At. (3,4 Proc.) Sauerstoffgas. — Die wirkliche Ausbeute an Sauerstoffgas ist meist geringer, weil das Braunsteinerz fremdartige Körper beigemengt enthält. Durch den häufig beigemengten kohlensauren Kalk wird das Sauerstoffgas mit kohlensaurem Gas verunreinigt. Auch hält mancher Braunstein, vorzüglich der Braunit, Kohlenstoff, welcher sich im Anfang des Glühens, mit Sauerstoff verbunden, als kohlensaures Gas entwickelt, daher ist das aus Braunstein erhaltene Sauerstoffgas durch Schütteln mit Kalkmilch von der Kohlensäure zu befreien. — Als Gefäß zum Glühen des Braunsteins dient am besten ein Kolben von Gußeisen oder Schmiedeisen mit luftdicht eingeschliffenem eisernem Rohr, welchen man mit dem Braunsteinpulver, oder besser den Braunsteinstücken fast ganz füllen kann. Für kleine Mengen Sauerstoffgas dient ein kurzer, unten zugeschweißter Flintenlauf, mit Gasentwicklungsrohr verbunden. Auch dienen nicht zu große beschlagene Glasretorten, die jedoch ein höchst allmähliches Erhitzen verlangen. Verwerflich sind irdene Retorten, welche theils schon in der Kälte porös sind, theils in der Glühhitze porös werden. Durch die Poren entweicht Sauerstoffgas und tritt dagegen kohlensaures und Stickgas ein. — Carlevaris (*Bull. soc. chim.* [2] 4, 255; *J. B.* 1865, 117) giebt an, daß ein Gemenge von 1 Braunstein und 4 Sand bei beginnender Rothgluth unter Bildung von kieselsaurem Manganoxydul die Hälfte des im Braunstein enthaltenen Sauerstoffs entwickele; nach der Angabe über die Ausbeute (7 Litres aus 100 Gr. 75-procentigem Braunstein) wurde indessen nur wenig über ein Viertel erhalten. — Der Braunstein enthält meistens etwas (bis zu 1 Proc.) salpeters. Kali und Natron, die eine Verunreinigung des daraus entwickelten Sauerstoffs durch Stickstoff bewirken, Deville u. Debray (*Compt. rend.* 50, 868; *J. B.* 1860, 100). Boussingault (*Compt. rend.* 50, 890; *J. B.* 1860, 100) fand nie mehr Salpetersäure als 0,1 Proc. Salpeter entsprechen würde.

4. Durch Erhitzen von Braunstein mit gleichviel Vitriolöl. — Während beim Glühen des Braunsteins für sich Mn^3O^4 zurückbleibt, verwandelt sich der mit

Schwefelsäure erhitzte Braunstein in $Mn.O^2.SO^2$, und entwickelt daher mehr Sauerstoff. Der Pyrolusit, MnO^2, giebt hierbei mit $H^2.O^2.SO^2$, außer Wasserdämpfen, 1 At. (18,3 Proc.) Sauerstoffgas; 1 At. Manganit, Mn^2O^3,H^2O, giebt 1 At. (9 Proc.) und 1 At. Braunit, Mn^2O^3, giebt 1 At. (10 Proc.) Sauerstoffgas. Das zuerst auftretende Sauerstoffgas hält Chlor beigemengt, wenn der Braunstein Chlorcalcium, oder auch wenn das Vitriolöl Salzsäure enthält, A. Vogel (*J. pr. Chem.* 1, 446); dieses Chlor wird jedoch vom Sperrwasser, und noch schneller von Kalkmilch absorbirt. — Am besten dient eine unbeschlagene Glasretorte, in welche man das Braunsteinpulver, dann das Vitriolöl bringt, so daß diese höchstens die Hälfte der Retorte einnehmen. Erst wenn durch anhaltendes Schütteln das Pulver völlig mit dem Vitriolöl gemengt ist, wird die Erhitzung vorgenommen. Die Retorte ist in den oberen Theil des Windofens eingesenkt, und das Feuer, so wie der Zug werden nur sehr allmählich vermehrt, endlich bis zum Glühen des unteren Theils der Retorte. Dieselbe wird fast immer, ehe noch die Zersetzung vollständig ist, durch das sich fest ansetzende und wahrscheinlich in der Hitze stärker ausdehnende schwefelsaure Manganoxydul zersprengt, daher diese Methode nicht ganz so vortheilhaft ist, wie sie nach der Berechnung erscheint. Eisengefäße sind hier nicht anwendbar. — Winkler (*J. pr. Chem.* 98, 340; *J. B.* 1866, 97) erhitzt 1 Th. Braunstein mit 3 Th. geschmolzenem saurem schwefels. Natron in einer Glasretorte über der Lampe, wobei das Zerspringen der Gefäße vermieden wird.

5. Durch Glühen des Salpeters. — Der Salpeter, $K.O.NO^5$, über seinen Schmelzpunct hinaus erhitzt, verwandelt sich zuerst, unter Verlust von 1 At. O (= 15 Proc.) in salpetrigsaures Kali, $K.O.NO^3$; bei stärkerem Erhitzen zersetzt sich auch dieses und entwickelt ein Gemenge von Stickgas und Sauerstoffgas. Da die den Wandungen des Gefäßes zunächst liegenden Theile am meisten erhitzt werden, so schreitet in ihnen die Zersetzung rascher fort, besonders weil sich die Kieselsäure des Gefäßes das Kali des Salpeters aneignet, und sämmtliche Salpetersäure in Gestalt von Stickgas und Sauerstoffgas austreibt. Daher ist das Sauerstoffgas des Salpeters gleich vom Anfange an mit Stickgas verunreinigt, dessen Menge jedoch mit der fortschreitenden Erhitzung immer mehr zunimmt. — Nach Webster's Weise, 1 Th. Natronsalpeter mit 2 Th. rohem Zinkoxyd in eisernen, mit feuerfesten Steinen ausgesetzten Retorten zu glühen, erhält man sehr wohlfeil ein für technische Zwecke brauchbares Gas mit etwa 58 Proc. Sauerstoff. Pepper (*Dingl. pol. J.* 167, 39).

6. Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf zweifach-chromsaures Kali. — 3 Th. zweifach-chromsaures Kali und 4 Th. englische Schwefelsäure werden zusammen in einer geräumigen Retorte erhitzt. Hierdurch entsteht eine leicht zu regulirende Sauerstoffentwicklung. Balmain (*Pharmaceut. Journ.* 2, 92).

7. Aus Bariumhyperoxyd. — a. Durch heftiges Glühen. Man leitet über Aetzbaryt, der, zur Vermeidung des Schmelzens oder Zusammensinterns mit Kalkhydrat oder Magnesia vermischt, in einem Porcellanrohr enthalten ist, bei dunkler Rothgluth einen Strom kohlensäurefreier Luft, wodurch er sich in Bariumhyperoxyd verwandelt. Wenn die Sauerstoffabsorption beendet ist, setzt man die Röhre mit dem Gasbehälter in Verbindung und erhitzt zum hellen Rothglühen, wobei der aufgenommene Sauerstoff wieder entwickelt wird. Wenn man dann die Hitze sinken läßt, so kann man durch Ueberleiten von Luft wieder Hyperoxyd darstellen und so die Operation beliebig oft wiederholen. Da aber der Baryt bei völliger Abwesenheit von Wasser nur sehr langsam Sauerstoff aufnimmt, so muß die übergeleitete Luft feucht sein. Statt des Baryts kann man auch Barythydrat anwenden, welches bei Rothgluth in einem Luftstrome leicht sein Wasser verliert. 75 Gr. Baryt geben jedesmal 4 bis 5 Liter Sauerstoff. — b. Durch bei Rothgluth übergeleiteten Wasserdampf. Das Bariumhyperoxyd giebt beim Rothglühen im Wasserdampfstrom Sauerstoff ab und wird zu Barythydrat, welches dann wieder in angegebener Weise behandelt werden kann. Boussingault (*Ann. Chim. Phys.* [3] 35, 5; *J. B.* 1851, 295). — S. auch Gondolo (*Compt. rend.* 66, 488; *J. B.* 1867, 125).

8. Aus einer Mischung von 3 At. Bariumhyperoxyd und 1 At. zweifach-chromsaurem Kali mit verdünnter Schwefelsäure erhält man bei gewöhnlicher Temperatur eine regelmäßige Sauerstoffgasentwicklung. Robbins (*Pogg.* 122, 256; *J. B.* 1864, 118).

9. Gleiche Gewichte Bariumhyperoxyd und Bleihyperoxyd, mit verdünnter Salpetersäure übergossen, geben bei gewöhnlicher Temperatur einen ruhigen Strom reinen Sauerstoffgases. Hier bildet sich zunächst Wasserstoffhyperoxyd, welches sich mit dem Bleihyperoxyd zu Wasser, Bleioxyd und Sauerstoff umsetzt. Böttger (*J. pr. Chem.* 107, 48).

10. Aus Chlorkalk. Man erhitzt klare conc. Chlorkalklösung mit 0,1 bis 0,5 Proc. des Chlorkalks an feuchtem Kobalthyperoxyd oder Nickelhyperoxyd oder mit etwas Kobaltlösung, aus der sich sogleich das Hyperoxyd bildet, auf 70 bis 80°; ohne weiteres Erwärmen findet regelmäßige Sauerstoffentwicklung bis zu völliger Zersetzung des Chlorkalks statt. Das Kobalthyperoxyd bewirkt wahrscheinlich durch abwechselnde höhere Oxydation (zu Kobaltsäure, Winkler) und Reduction die Zersetzung; es kann immer wieder benutzt werden. Fleitmann (*Ann. Pharm.* 134, 64; *J. B.* 1865, 118). Böttger (*J. pr. Chem.* 95. 309 u. 375; *J. B.* 1865, 119). — Die Zersetzung der Chlorkalklösung durch verschiedene Oxyde, Manganhyperoxyd, Kupferoxyd u. s. w. bei verhältnißmäßig niederer Temperatur hatte schon Mitscherlich (*Lehrb.* 2, 143) angegeben. — Um das Filtriren oder Decantiren der Chlorkalklösung zu umgehen, welches des Schäumens wegen nothwendig ist, kann man Chlorkalk mit Wasser zum dickflüssigen Brei anrühren und unter Zusatz von etwas salpetersaurem Kupfer oder Chlorkupfer und einigen Stückchen Paraffin erhitzen. Stolba (*J. pr. Chem.* 97, 309; *J. B.* 1866, 96). Man kann auch in mit etwas Kobaltlösung versetzte und erhitzte Natronlauge, Fleitmann, oder Kalkmilch Chlor einleiten und das entwickelte Sauerstoffgas mit Kalkmilch waschen. Winkler (*J. pr. Chem.* 98, 340; *J. B.* 1866, 97).

11. Aus Mangan- oder Uebermangansäure. a. Man erhitzt übermangansaures Kali mäßig stark. Man erhält so nur 10 Proc. des im Salze enthaltenen Sauerstoffs; es bleibt ein Gemisch von mangansaurem Kali und Manganoxyd, welches sich leicht wieder in übermangansaures Salz überführen läßt. Böttger (*J. pr. Chem.* 104, 316; *J. B.* 1867, 124). — b. Man leitet Wasserdampf über auf 450° erhitztes mangansaures Alkali; das zurückbleibende Gemenge von Manganoxyd und Alkalihydrat wird durch Ueberleiten von Luft in der Glühhitze wieder oxydirt und kann dann immer wieder zu demselben Zwecke benutzt werden. Tessié du Mothay (*Instit.* 1868, 48; *Dingl. pol. J.* 196, 230).

12. Aus Kupferoxychlorid. Man verwandelt mit Sand oder Kaolin gemengtes und mit 20 Proc. Wasser befeuchtetes Kupferchlorür durch Erhitzen im Luftstrome auf 100 bis 200° in drehbaren gußeisernen, innen mit Thonmasse ausgekleideten Retorten in Kupferoxychlorid und entwickelt daraus durch Erhitzen auf etwa 400° Sauerstoff, wobei Kupferchlorür zurückbleibt, welches wieder zu einer neuen Operation dient. In hinlänglich feuchter Luft oxydirt dasselbe sich schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig in einigen Stunden, in der Hitze bei Gegenwart von Wasserdampf, selbst wenig unter seiner Zersetzungstemperatur, sehr rasch. 100 Kilogramm geben 3 bis 3½ Cubikmeter Sauerstoff. Mallet (*Compt. rend.* 64. 226. — 66, 349; *J. B.* 1867, 125).

13. Durch Absorption aus der Luft mittelst Holzkohle u. s. w. 100 Liter frisch geglühte Holzkohle absorbiren aus der Luft 925 Liter Sauerstoff und 705 Liter Stickstoff und geben beim Befeuchten mit Wasser davon 650 Liter Stickstoff und 350 Liter Sauerstoff ab, so daß 575 Liter Sauerstoff und 45 Liter Stickstoff zurückbleiben, die man durch eine Luftpumpe ihnen entziehen und durch wiederholte Behandlung fast vollständig von Stickstoff befreien kann. Montmagnon u. de Laire (*Bull. soc. chim.* [2] 11, 261).

14. Aus Schwefelsäure. Man glüht schwefelsaures Zinkoxyd; oder läßt Vitriolöl durch ein ∽förmiges Rohr in eine mit Platinblättchen, oder, bei Darstellung im Großen, mit Ziegelstücken gefüllte Retorte oder durch ein mit Platinschwamm gefülltes Platinrohr fließen, welche glühend erhalten werden, und leitet das Gemisch von schwefliger Säure und Sauerstoff zunächst zur Verdichtung der unzersetzt gebliebenen Schwefelsäure durch ein Kühlrohr, dann, zur Absorption der schwefligen Säure, durch einen Waschapparat mit Wasser oder Alkali in einen Gasbehälter. Deville u. Debray (*Compt. rend.* 51, 822; *J. B.* 1860, 53).

15. Durch elektrolytische Zersetzung des Wassers, s. Ozon S. 20.

In lufthaltigem Wasser untergetauchte frische Pflanzenblätter entwickeln im

Sonnenlichte Sauerstoffgas, PRIESTLEY, und daneben etwas Kohlenoxyd und Sumpfgas, BOUSSINGAULT (*Compt. rend.* 53, 862; *J. B.* 1862, 504). — Platinmohr zersetzt wässrige Jodsäure, selbst wenn sie so verdünnt ist, daß sie ohne Zersetzung zum Sieden erhitzt werden kann, in Jod und Sauerstoff. SCHÖNBEIN. — Platinmohr, frisch bereiteter Platinschwamm, pulverförmiges Iridium, Rhodium und besonders Rutheniumschwamm veranlassen in Chlorwasser oder den Lösungen unterchlorigsaurer Salze im Dunkeln sowohl wie im Licht Sauerstoffentwicklung unter Bildung von Salzsäure oder Chlormetall, ohne daß sie selbst dabei angegriffen werden. Auf Brom- und Jodwasser wirken sie nicht merklich ein. SCHÖNBEIN (*J. pr. Chem.* 98, 76; *J. B.* 1866, 104). — Bringt man in ein mit trocknem Chlorgase gefülltes, geschlossenes Gefäß eine hinreichende Menge Silberhyperoxyd, so wird das gelbe Chlorgas durch ein gleiches Maß farblosen Sauerstoffgases ersetzt. SCHIEL (*Ann. Pharm.* 132, 322; *J. B.* 1864, 118). — Nach D. MÜLLER (*Compt. rend.* 40, 906) bildet Chlor bei 120° mit Wasserdampf Sauerstoff und Salzsäure, er hat vorgeschlagen, dieses Verhalten zur Darstellung von Sauerstoff im Großen zu benutzen.

Nach DUBRUNFAUT (*Compt. rend.* 69, 1245) enthält das Sauerstoffgas, wie alle anderen Gase, immer etwas Luft beigemengt; der Stickstoffgehalt des aus chlors. Kali entwickelten Gases kann 2 bis 3 Volumprocente betragen [was jedenfalls außer Vernachlässigung der üblichen Vorsichtsmaßregeln die Anwendung unverhältnißmäßig großer Gefäße voraussetzt, da sonst die gesammte darin enthaltene Luft nicht so viel betragen würde]. S. auch HOUZEAU (*Compt. rend.* 70, 39).

Eigenschaften. Farbloses Gas. Spec. Gew. 1,10563, REGNAULT (*Compt. rend.* 20, 975; *J. pr. Chem.* 35, 203). Ein Liter Sauerstoffgas wiegt bei 0° und 0,76 Meter Druck 1,43028 Gr. Brennende Körper brennen in ihm viel lebhafter, als in der Luft; ein glimmender Span entflammt sich darin mit schwacher Verpuffung. — Stickoxydgas bildet mit Sauerstoff gelbrothe Dämpfe. — Geschmack- und geruchlos. — Bei einem Druck von 1354 Atmosphären zeigt es noch kein Beginnen von Flüssigwerden. NATTERER (*Wien. Akad. Ber.* 12, 199; *J. B.* 1854, 87).

Der Sauerstoff ist ein zweiwerthiges Element. Atomgewicht = 16. — Nach STAS höchst wahrscheinlich nicht über 15,96. Aus den von REGNAULT gefundenen spec. Gew. des Sauerstoffs und des Wasserstoffs ergiebt sich die Mittelzahl 15,963 mit den äußersten Abweichungen 15,949 und 15,971. DUMAS (*Compt. rend.* 14, 537) fand aus der Zusammensetzung des Wassers 15,894 bis 16,024, im Mittel von 19 Versuchen 15,958 oder, mit der von ihm angebrachten [wohl nicht ganz zulässigen] Correction für den Luftgehalt der zur Wasserstoffentwicklung verwandten Schwefelsäure: 15,981. — ERDMANN u. MARCHAND (*J. pr. Chem.* 26, 461) fanden in gleicher Weise in einer Reihe von 4 Versuchen 15,892 bis 15,977, im Mittel 15,939, in einer zweiten Reihe von 4 Versuchen, bei denen sie die Wägungen im leeren Raum vornahmen und das angewandte Wasserstoffgas durch Ueberleiten über glühendes Kupfer von Sauerstoff befreiten, von 15,997 bis 16,017, im Mittel 16,010. — Aus STAS' Untersuchungen über die Verhältnisse von NH^4Cl, AgCl, $Ag.O.ClO^2$, $Ag.O.BrO^2$, $Ag.O.IO^2$, $Ag.O.NO^3$ berechnet sich das Atomgewicht 15,852.

Verbindungen. Ein Maß Wasser absorbirt bei t^0 $0{,}04115 - 0{,}0010899\,t + 0{,}000022563\,t^2$ Maß Sauerstoffgas, BUNSEN u. PAULI (*Ann. Pharm.* 93, 21; *J. B.* 1855, 278), ein Maß Weingeist 0,28397 Maß bei allen Temperaturen zwischen 0 und 24°. CARIUS (*Ann. Pharm.* 94, 134; *J. B.* 1855, 280). — Geschmolzenes Silber absorbirt etwa sein 10-faches Volum Sauerstoffgas, es beim Erstarren wieder entlassend. — Zusatz von Gold zu an der Luft geschmolzenem Silber bewirkt Entweichen des absorbirten Sauerstoffs unter starkem Schäumen. LEVOL (*Compt. rend.* 35, 63). — Silberdrath absorbirte beim Erhitzen zum Glühen und Erkalten in Sauerstoffgas 0,745 Vol., in Luft 0,545 Vol., Blattsilber in Luft 1,37 Vol., aus Silberoxyd reducirtes, gefrittetes Metall in Sauerstoffgas 6,15 bis 7,47 Vol. Sauerstoffgas. Das Silber giebt den Sauerstoff bei Temperaturen unter Rothgluth nicht wieder

ab. Graham (*Phil. Mag.* [4] 32, 503; *J. B.* 1866, 48). — Geschmolzenes Platin absorbirt ebenfalls Sauerstoffgas und spratzt deshalb vor dem Erstarren. H. Sainte-Claire Deville (*Compt. rend.* 70, 256 u. 287).

Der Sauerstoff verbindet sich mit sämmtlichen übrigen einfachen Stoffen, wahrscheinlich mit Ausnahme des Fluors, mit welchem keine Verbindung bekannt ist. Die meisten Stoffe, besonders die elektropositiveren, haben zu keinem anderen Stoffe eine so große Affinität wie zum Sauerstoff und entwickeln bei ihrer Verbindung mit ihm Wärme und Licht. Eine solche von Feuerentwicklung begleitete Verbindung des Sauerstoffs mit anderen Stoffen ist die *Verbrennung, Combustion.* Die dem Sauerstoff ähnlichsten Stoffe, nämlich Jod, Brom und Chlor (ohne Zweifel auch Fluor), so wie der Stickstoff, zeigen geringe Affinität zum Sauerstoff; die Verbindung findet nur schwierig, unter Wärmeabsorption oder mit geringer Wärmeentwicklung, statt. Die Verbindung des Sauerstoffs mit den übrigen Stoffen erfolgt nicht in allen Fällen, wo Berührung stattfindet; sie wird oft erst veranlaßt durch Wärme, Licht, Elektricität, Compression oder Ausdehnung, oder durch Berührung mit Platin oder einigen anderen Metallen und sonstigen Körpern, oder mit einer bereits im Oxydationsprozesse befindlichen Materie.

Die meisten Stoffe verbinden sich bei gewöhnlicher *Temperatur* nicht oder nur sehr langsam mit gewöhnlichem Sauerstoff; bei sehr niedriger Temperatur hört wahrscheinlich für alle die Verbindungsfähigkeit auf. Durch Ozon (s. unten) werden dagegen fast alle schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch oxydirt. Aber auch gewöhnlicher Sauerstoff bewirkt eine langsame Oxydation vieler Körper schon bei niederer Temperatur, wenigstens bei Gegenwart von Feuchtigkeit, wie die Verwesung organischer Körper, das Rosten der Metalle u. s. w. zeigt; nach Karsten (*Poggend.* 109, 346; *J. B.* 1860, 505. — 115, 343; *J. B.* 1862, 106) oxydirt der Sauerstoff der Luft organische Substanzen und Kohle auch bei völliger Abwesenheit von Wasser und von Verwesungserregern langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, selbst unter 0° und im Dunkeln, eine geringe Menge Kohlensäure und etwas Wasser bildend.

Die Temperatur, welche erforderlich ist, um die Verbindung der Stoffe mit gewöhnlichem Sauerstoff einzuleiten, oder der *Entzündungspunct,* ist nicht nur bei den verschiedenen Stoffen verschieden, sondern auch bei demselben Stoffe, je nachdem die Verbindung eine langsame oder eine rasche sein soll. So zeigt der Phosphor die langsame Verbindung mit Sauerstoff oder die *langsame Verbrennung* schon unter 10°, die *rasche* erst bei 60°, und die Kohle verbrennt langsam noch unter der Glühhitze.

Stickstoff, Chlor, Brom, Jod lassen sich, wie es scheint, durch Temperaturerhöhung allein nicht mit gewöhnlichem Sauerstoff verbinden.

Das *Licht* bewirkt die Verbindung des Sauerstoffs namentlich mit organischen Stoffen: Bleichen von Farbstoffen, Grünwerden des Guajakharzes u. s. w.; aber auch auf manche unorganische Körper wirkt der Sauerstoff im Sonnenlichte weit kräftiger oxydirend als im Dunkeln; so wird Arsen im Lichte weit rascher oxydirt; mit Bleioxydhydrat bestrichenes Papier wird röthlich gelb durch Bildung einer Art Mennige, mit Schwefelblei, Schwefelarsen, Schwefelantimon bestrichenes wird gebleicht; das mit Schwefelblei bestrichene Papier soll sogar Copieen von darüber gelegten Kupferstichen geben. Schönbein.

Die meisten durch *Elektricität* bewirkten Verbrennungen sind durch die dabei gegebene Wärme oder durch die stattfindende Ozonbildung zu erklären, vielleicht jedoch nicht die Verbindung des Stickstoffs mit Sauerstoff.

Compression des Sauerstoffgases scheint bloß dann eine Verbrennung zu veranlassen, wenn sie rasch erfolgt und daher mit Wärmeentwicklung verbunden ist. Doch fand Thénard (*Ann. Chim. Phys.* 44, 181), daß sich Holz in Sauerstoffgas bei gewöhnlichem Druck erst bei 350° entzündet, dagegen unter einem Druck von 2,6 Meter schon unter 252°. Frankland (*Ann. Pharm.* 130, 359; *J. B.* 1864, 119) beobachtete bei langsamem Einpumpen von Sauerstoff in Natterer's Apparat, als das Gas auf etwa

1/15 verdichtet war, eine heftige Explosion unter theilweiser Verbrennung des Eisens am Apparat, die ohne Zweifel durch Entzündung von im Pumpenstiefel befindlichem Oel veranlaßt war. — Dagegen zeigt Phosphor in Sauerstoffgas oder Luft die langsame Verbrennung noch bei einer um so niedrigeren Temperatur, je verdünnter sie sind (wohl in Folge der erleichterten Dampfbildung); und ein Gemenge von Phosphorwasserstoffgas und Sauerstoffgas, welches bei gewöhnlichem Luftdruck einer Temperatur von 116,7° zur Entzündung bedarf, entzündet sich nicht bei 15-facher Verdichtung bei 18°, dagegen schon bei 20°, wenn das in einer geneigten Glasröhre über Quecksilber befindliche Gemenge durch senkrechtes Stellen der Röhre ausgedehnt wird.

Platin und einige andere Metalle: Befindet sich ein Gemenge aus Sauerstoffgas und einem brennbaren Gase in Berührung mit verschiedenen festen Körpern, so geht die Verbindung zwischen Sauerstoff und dem brennbaren Gase an der Oberfläche der festen Körper schon bei niederer Temperatur vor sich; es erfolgt hier eine langsame Verbrennung. Durch diese wird die Temperatur des festen Körpers gesteigert, so daß hierdurch der Verbrennungsproceß nicht bloß beständig unterhalten, sondern beschleunigt wird. Endlich kann hierbei der feste Körper eine so hohe Temperatur annehmen, daß mittelst derselben eine rasche Verbrennung bewirkt wird. Je mehr Oberfläche das Metall darbietet, desto auffallender ist seine Wirkung.

So fand schon H. Davy, daß ein Gemenge aus Sauerstoffgas oder Luft einerseits, und Wasserstoff-, Kohlenoxyd-, ölerzeugendem, Cyan-, Blausäure-, Weingeist-, Aether-, Steinöl- oder Terpentinöl-Gas andrerseits an einem feinen Platinblech oder spiralförmig gewundenen feinen Platindrath, welche nicht bis zum Glühen erhitzt sind, zur langsamen Verbrennung gelangt, daß durch die hierbei entwickelte Wärme das Platin zum lebhaften Glühen kommt, und bei gewissen Gasen zuletzt eine rasche Verbrennung eintritt. Auch fand er, so wie schon früher Grotthuss, daß das Gemenge aus Sauerstoffgas und Wasserstoffgas, in einer Glasröhre nicht ganz bis zum Glühen erhitzt, sich ohne bemerkliche Feuerentwicklung innerhalb einer oder mehrerer Minuten zu Wasser verband. Erman zeigte, daß der Platindrath nur die Temperatur von 50 bis 51° C. zu haben braucht, um die Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff einzuleiten. Edm. Davy fand, daß sein Platinmohr (Platin, in einem noch zarter vertheilten Zustande, als es im Platinschwamm enthalten ist), mit Weingeist befeuchtet, an der Luft unter Verbrennung des Weingeistes erglüht. Endlich entdeckte Döbereiner, daß frisch geglühtes schwammiges Platin (wie es nach dem Glühen von Platinsalmiak zurückbleibt), schon in der Kälte erst die langsame, dann unter günstigen Umständen die rasche Verbrennung des mit Sauerstoffgas oder Luft gemengten Wasserstoffgases zuwege bringt.

Diese Eigenschaft des Platins wird für die *Lampe ohne Flamme* oder *Glühlampe* benutzt. Man umgiebt mit den unteren Windungen einer Spirale aus feinem Platindrath einen Docht, der mit einer brennbaren und verdampfbaren Flüssigkeit, wie Weingeist, Aether, flüchtigem Oel, in Verbindung steht, oder steckt auch das Ende des Draths in die Mitte des Dochtes oder in ein Haarröhrchen, in welchem die Flüssigkeit aufsteigt.

Aus Döbereiner's, Pleischl's und Dulong u. Thénard's Versuchen ergiebt sich, daß auch andere metallische und nichtmetallische Stoffe, wie Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium, Gold, Silber, Kobalt, Nickel, Kohle, Bimsstein, Porcellan, Glas, Bergkrystall, Flußspath, ein ähnliches Verhalten zeigen, wie Platin, wiewohl in minderem Grade, so daß meistens die Temperatur etwas, jedoch nie bis zum Verbrennungspuncte, erhöht werden muß. — Der von Kohle absorbirte Sauerstoff oxydirt bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoff und nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas zu Schwefel- oder Phosphorsäure und Wasser, verschiedene Alkohole zu entsprechenden Säuren (aber nicht Ammoniak), ohne daß die Kohle selbst dabei zu Kohlensäure oxydirt wird. Calvert (*Chem. Soc. J.* [2] 5, 293; *J. B.* 1867, 125). — Das Weitere s. bei den verschiedenen brennbaren Gasarten, vorzüglich bei Wasserstoff.

In *Oxydation begriffene Stoffe* übertragen häufig diesen Proceß auch auf andere Körper, die für sich allein unter gleichen Umständen sich nicht mit dem Sauerstoff vereinigen würden. Verschiedene in Selbstzersetzung begriffene organische Stoffe, wie: Erbsen oder Spelzkörner, bei abgehaltener Luft unter Wasser aufbewahrt, bis sie Gas entwickelt haben, Dammerde, faules Holz, mit Wasser ausgekochtes Seidenzeug oder Baumwolle (diese beiden jedoch erst nach mehreren Wochen, wenn sie

sich zu zersetzen beginnen), die, in feuchte Leinwand oder Gaze eingebunden, in Knallgas gehängt werden, veranlassen ausser Kohlensäurebildung auch Oxydation von Wasserstoff. Hebt man die Fäulniß dieser Stoffe durch fäulnißwidrige Mittel, z. B. Kochsalz, auf, so wird die Wirkung verhindert; eben so durch Zufügung von 1/4 Maß kohlensaurem, 1/9 M. Kohlenoxyd oder 1/3 M. ölbildendem Gas, jedoch nicht von 1/4 M. ölbildendem oder 1/2 M. Sumpfgas zu 1 Maß Knallgas. DE SAUSSURE (*N. Bibl. univ.* 13, 380; *J. pr. Chem.* 14, 152). — Stickgas bildet mit Sauerstoff allein in der Glühhitze keine Verbindung, KUHLMANN; aber beim Verbrennen eines Gemenges von 1 Maß Stickgas mit 14 M. Wasserstoffgas in Sauerstoff entsteht Salpetersäure. BERZELIUS. Auch in einem Gemenge von Stickgas, Sauerstoffgas und Wasserdampf erzeugt bis zum Schmelzen erhitzter Platindrath Salpetersäure. H. DAVY. Ebenso entsteht beim Verbrennen von Wasserstoff, Weingeist, Kohlen u. s. w. in atmosphärischer Luft Salpetersäure, BENCE JONES (*Ann. Pharm.* 82, 368; *J. B.* 1851, 323), oder salpetrigsaures Ammoniak, BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 85, 396; *J. B.* 1861, 153). — Kupferspäne, an der Luft bei Gegenwart von Ammoniakflüssigkeit sich oxydirend, veranlassen die Oxydation eines Theils des für sich nicht verbrennlichen Ammoniaks zu salpetriger Säure. TUTTLE (*Ann. Pharm.* 101, 283; *J. B.* 1856, 312). SCHÖNBEIN. — Bei langsamer Verbrennung des Phosphors in sauerstoffhaltigen Gasen werden vorhandene brennbare Gase, besonders Kohlenoxyd, in weit geringerem Grade Wasserstoff, ebenfalls theilweise oxydirt, was indessen vielleicht auf vergängiger Ozonbildung beruht. BOUSSINGAULT (*Compt. rend.* 58, 777; *J. B.* 1864, 120). — Der im Wasser absorbirte Sauerstoff, welcher für sich nicht auf Antimonoxyd wirkt, nimmt, wenn letzteres durch Chromsäure oder Uebermangansäure oxydirt wird, ebenfalls an der Oxydation Theil. KESSLER (*Pogg.* 119, 218; *J. B.* 1863, 124). Aehnlich verhält er sich gegen Zinnchlorür, KESSLER (*Pogg.* 96, 332; *J. B.* 1855, 762). LÖWENTHAL (*J. pr. Chem.* 76, 484; *J. B.* 1859, 683. — *J. pr. Chem.* 79, 473).

Daß auch die feinere *mechanische Vertheilung* manche Stoffe fähig macht, bei niederer Temperatur zu verbrennen, zeigen folgende Erfahrungen: Reducirt man Kobalt-, Nickel- oder Eisenoxyd durch Wasserstoffgas bei einer nicht bis zum Glühen gehenden Temperatur von ungefähr 360°, oder erhitzt man oxals. Eisenoxydul in verschlossenen Gefäßen nicht ganz bis zum Glühen, wobei Eisen zurückbleibt (nach DÖBEREINER, *Schw.* 62, 96, und BÖTTGER, *Beiträge* 2, 43, liefert oxalsaures Eisenoxydul beim Glühen kein reines Eisen als Rückstand, nach LIEBIG (*Ann. Pharm.* 95, 116; *J. B.* 1855, 401) liefert es fast nur Oxydul mit wenig metallischem Eisen), so zeigt sich das erhaltene metallische Pulver bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unter Erglimmen verbrennlich. Wendet man zu dieser Reduction Glühhitze an, oder wird das unter der Glühhitze reducirte Metall nachher in Wasserstoffgas geglüht, so zeigt sich keine so leichte Verbrennlichkeit, vielleicht, weil sich bei dieser Temperatur das Metall zu dichteren Massen vereinigt; ist jedoch dem Metalloxyd etwas Thonerde oder Beryllerde beigemengt, indem man seine mit Thonerde- oder Beryllerdesalz gemischte Auflösung durch ein Alkali fällt, so zeigt es sich auch, wenn es bei nicht zu heftiger Glühhitze durch Wasserstoffgas reducirt wurde, an der Luft entzündlich, wohl weil die Zwischenlagerung der Erden, welche nicht reducirt werden, das Zusammenschweißen des Metalls hindert. Das bei sehr niederer Temperatur durch Wasserstoff reducirte Kupfer bedeckte sich einmal an der Luft mit Oxyd, jedoch ohne sich zu entzünden. Das durch Wasserstoffgas reducirte Eisen absorbirt mehrmals sein Volum an kohlensaurem Gase; hierdurch verliert es seine Entzündlichbkeit, die es aber durch Erwärmen in Wasserstoffgas wieder erhält. Die leichte Entzündlichkeit läßt sich folgendermaßen erklären: Das der Luft dargebotene Metall absorbirt, gleich jedem andern porösen Körper, dieselbe auf mechanische Weise, und zwar vielleicht vorzüglich reichlich und heftig das Sauerstoffgas; die mit der Verdichtung desselben verbundene Wärmeentwicklung bewirkt die Entzündung. War das Metall zuvor mit kohlensaurem Gase gesättigt, von dem es vielleicht mehr verschluckt, als von Sauerstoffgas, so kann es sich in der Luft nicht mehr erhitzen. MAGNUS. — So fand auch WÖHLER verschiedene feine Gemenge von Kohle und verschiedenen Metallen noch unter der Glühhitze entzündlich.

Feuerentwicklung bei der Verbindung des Sauerstoffs mit brennbaren Stoffen. Kein Stoff entwickelt bei seiner Verbindung mit elektropositiven so viel *Wärme*, wie der Sauerstoff. Die Wärmemenge, welche ein und der-

selbe brennbare Stoff bei seiner Verbindung mit Sauerstoff entwickelt, ist gleich groß, die Verbrennung erfolge langsam oder schnell, sobald nur die Verbindung mit dem Sauerstoff nach demselben Verhältnisse erfolgt; nur ist in ersterem Falle, weil die Wärme, während des längeren Zeitraums, in dem sie sich entwickelt, mehr abgeleitet wird, die Intensität viel geringer, wodurch die Wärme oft unbemerklich wird. Tritt nicht freier, sondern an den Stoff A gebundener Sauerstoff an den Stoff B, so besteht der Vorgang aus zwei chemischen Processen, der Trennung der Verbindung des Sauerstoffs mit A und der Verbrennung von B; die resultirende Wärmeentwicklung ist daher gleich der Summe der bei den einzelnen Processen entwickelten Wärmemengen. Da bei der Verbindung des Sauerstoffs mit den meisten anderen Stoffen Wärme entwickelt und daher bei der Trennung dieser Verbindungen genau eben so viel Wärme absorbirt wird, so wird in den meisten Fällen bei der Oxydation des Stoffes B durch eine Verbindung des Sauerstoffs mit A die entwickelte Wärme geringer sein, als bei der durch freien Sauerstoff bewirkten. In den seltneren Fällen, wo die Bildung der Sauerstoffverbindung des Körpers A unter Wärmeabsorption stattgefunden hatte, wird dagegen die Verbrennungswärme um den der Absorption gleichen Betrag größer sein, als die, welche freier Sauerstoff entwickeln würde; dies findet z. B. bei Oxydationen durch Sauerstoffverbindungen des Chlors und durch Stickoxydul statt.

Die Menge von *Licht* dagegen ist bei einerlei Menge des verbrennenden Stoffes je nach der Schnelligkeit der Verbindung höchst verschieden. Sobald die Verbindung so langsam erfolgt, daß die sich entwickelnde Wärme nicht hinreicht, die Berührungsstelle zwischen brennendem Körper und Sauerstoff bis zum Glühpunct zu erhitzen, zeigt sich in der Regel gar kein Licht. Es sind verhältnißmäßig nur wenige Ausnahmen hiervon bekannt, z. B. der langsam verbrennende Phosphor, das leuchtende Holz und mehrere andere theils lebende, theils in Zersetzung begriffene organische Körper. Ferner leuchten frische Schnittflächen von Natrium und Kalium, LINNEMANN (*J. pr. Chem.* 75, 128; *J. B.* 1858, 116), v. BAUMHAUER, auch bis zur beginnender Bräunung erhitztes Schreibpapier, feines Sägemehl von Birkenholz und Kleie während des Röstens, v. BAUMHAUER (*J. pr. Chem.* 102, 123 u. 361; *J. B.* 1867, 126). Je höher sich dagegen durch rasche Verbrennung die Temperatur über den Glühpunct steigert, desto mehr Licht strahlt dieselbe Menge des verbrennenden Körpers aus. — Das Steinkohlengas giebt am meisten Licht, wenn man die Flamme so groß macht, wie es geschehen kann, ohne daß Ruß unverbrannt bleibt. Speist man einen Argand'schen Brenner in 1 Stunde mit 1½ C. Fuß Leuchtgas, so giebt er so viel Licht wie 1 Kerze; bei 2 C. Fuß so viel wie 4 Kerzen, und bei 3 C. Fuß in der Stunde giebt er so viel Licht wie 10 Kerzen; also giebt die doppelte Gasmenge 10-mal mehr Licht. GRAHAM (*Lehrb.* 2, 105).

Das bei der Verbrennung sich einstellende Feuer erscheint entweder als ein *Glühen*, wenn der verbrennende Körper vor dem Verbrennen nicht in den elastisch-flüssigen Zustand übergeht; oder als eine *Flamme*, wenn er sich zuvor in Dampf oder Gas verwandelt. Im ersteren Falle tritt die Wärme, welche sich da entwickelt, wo das Sauerstoffgas den festen oder tropfbaren Körper, wie Kohle oder Eisen, berührt, in diesen über und erhitzt ihn zum Glühen. — Je nach dem Grade der Glühhitze zeigt das ausstrahlende Licht eine verschiedene Farbe. Schwach glühende Kohlen leuchten dunkelroth (*Kirschrothglühhitze*, *dunkle* oder *schwache Glühhitze*), stärker glühende

gelbroth *(helle* oder *starke Rothglühhitze)*, hierauf folgt Glühen mit gelbem Lichte *(schwache Weißglühhitze)*, dann mit gelbweißem, dann mit grünlichweißem, dann mit bläulichweißem, höchst blendendem Lichte *(starke Weißglühhitze)*. — Ein schwach glühender Körper sendet nur Strahlen aus von der Wellenlänge des äußersten Roth und solche, deren Wellenlänge größer ist als die der sichtbaren Strahlen; steigt die Temperatur höher, so kommen, bei gleichzeitig wachsender Intensität der Strahlen von größerer Wellenlänge, Strahlen von kleinerer Wellenlänge hinzu, in der Art, daß bei jeder Temperatur Strahlen von entsprechender Wellenlänge hinzutreten, so daß, bei Vorhandensein sämmtlicher sichtbaren Strahlen des Spectrums, bei einem gewissen Hitzegrade weißes Licht erscheint. Kirchhoff.

Hat der brennbare Stoff elastische Form, es sei ursprünglich, oder wegen der zum Verbrennen nöthigen Erhitzung, so entwickelt sich das Feuer an der Gränze zwischen Sauerstoffgas und brennbarem Gas und häuft sich in der neuen Verbindung, so wie in den zunächst befindlichen Theilen des noch unverbundenen Sauerstoffgases und brennbaren Gases an, und das Glühen dieser elastischen Flüssigkeiten stellt sich als *Flamme* dar. Die Hitze der Flamme geht oft weit über die gewöhnliche Weißglühhitze, denn nach H. Davy wird ein feiner Platindrath, 0,05 Zoll von einer Weingeistflamme entfernt, noch weißglühend. — Die Flamme besteht aus einem inneren, dunkeln, minder heißen Raum mit der brennbaren elastischen Flüssigkeit gefüllt, und aus einer glühenden Hülle, welche die Grenze bezeichnet, an welcher sich brennbarer Stoff und Sauerstoff berühren, und unter Feuerentwicklung vereinigen. Symm. — Bringt man auf den Docht einer Weingeistlampe Phosphor, so verbrennt dieser nicht eher, als bis er nach außen geschoben wird. Bringt man in die Mitte einer mit Weingeist gefüllten Schale auf einen hölzernen Träger ein Stück Phosphor, und entzündet den Weingeist, so schmilzt der Phosphor, entzündet sich aber nicht eher, als bis der Weingeist verbrannt ist, oder ausgelöscht wird, oder bis man die Weingeistflamme zur Seite, oder mit dem Löthrohr Luft auf den Phosphor bläst. Eben so verlischt ein Kerzenlicht in der Mitte der Weingeistflamme. Davies (*Ann. Phil.* 25, 447).

Die *Leuchtkraft der Flamme* hängt nicht blos von ihrem Hitzgrade ab, sondern auch von ihrem Vermögen, Licht auszustrahlen. Das Ausstrahlungsvermögen der Körper für ein bestimmtes Licht ist nach Kirchhoff proportional ihrem Absorptionsvermögen für Licht von derselben Wellenlänge. Bei der gleichen Temperatur glüht daher ein Metall lebhafter als Glas, dieses lebhafter als ein Gas; ein Körper, der auch bei den höchsten Temperaturen ganz durchsichtig bliebe, würde niemals leuchten. Viele Körper, die beim Verbrennen gasförmig sind und nur gasförmige Verbrennungsproducte liefern, wie Wasserstoffgas, Kohlenoxydgas, Schwefel, Selen, Arsenik, Weingeist, geben daher eine matte Flamme, während diejenigen Flammen, in denen feste Theilchen sich bilden, z. B. Magnesia, Zinkoxyd bei Verbrennung von Magnesium oder Zink, sehr lebhaft leuchten. Weniger sicher ist der Vorgang bei denjenigen leuchtenden Flammen bekannt, die nur gasförmige Verbrennungsproducte bilden. Daraus, daß matte Flammen leuchtend werden, wenn man feste Körper, z. B. Zinkoxydstaub, hineinbringt und daß die Flamme des Leuchtgases ihre Leuchtkraft verliert, wenn man das Gas mit so viel Luft mengt, daß es beim Verbrennen an kalten Körpern keinen Ruß absetzt, schloß H. Davy, daß auch in den leuchtenden Flammen kohlenstoffhaltiger Verbindungen das Licht von festen Körpern, durch die Hitze ausgeschiedenen glühenden Kohletheilchen, ausgestrahlt werde. Nach Frankland (*Ann. Pharm. Suppl.* 6, 308) dagegen beruht das Leuchten der Flamme nicht auf Ausscheidung fester glühender Theilchen, sondern hauptsächlich, wo nicht ausschließlich auf dem heftigen Erglühen sehr dichter Dämpfe oder Gase. Arsen, Schwefelarsen, arsenhaltiger Wasserstoff oder Wasserstoff, in welchem arsenige Säure abgedampft ist, verbrennen in Sauerstoffgas mit intensivem Licht, obgleich dabei kein fester Körper abgeschieden wird, ebenso Schwefelkohlenstoff in Sauerstoff oder Stickoxyd, obgleich beim Verbrennen an der Luft die wenig leuchtende Flamme an eine eingeschobene Platte keinen Ruß absetzt. Auch bei der

Verbrennung des Phosphors ist kein fester Körper anzunehmen, da die gebildete Phosphorsäure bei der Flammentemperatur flüchtig ist. Auch gewöhnlich nicht leuchtende Gase leuchten lebhaft bei der Verbrennung, wenn sie stark comprimirt werden. Die wenig leuchtende Weingeistflamme leuchtet stark in comprimirter Luft. Knallgas und Chlorknallgas, oder Kohlenoxyd und Sauerstoff geben bei der Verpuffung in geschlossenen Gefäßen ein blendendes Licht; die Wasserstoffflamme und noch mehr die Kohlenoxydflamme leuchten bei einem Druck von 10 bis 14 Atmosphären ziemlich hell. Das Vorhandensein fester Theilchen ist daher keine nothwendige Bedingung für das Leuchten der Flamme, und da überdieß der Ruß nicht reine Kohle ist, sondern größtentheils aus Kohlenwasserstoffen von großer Condensation besteht, so nimmt Er an, daß diese Kohlenwasserstoffe in gasförmigem Zustande das Leuchten der Flamme bewirken. [Das fernere Argument, welches Er noch anführt, daß nur auf diese Weise die Durchsichtigkeit der Flamme zu erklären sei, ist wohl nicht zutreffend, da eine Flamme in ihrem hell leuchtenden Theile eben nicht durchsichtig ist.] Ob nun der Ruß in festem Zustande oder in Dampfform in der Flamme vorhanden sei, jedenfalls beruht auf seiner Abscheidung durch die Hitze die Leuchtkraft der Flamme, und sind es daher die noch nicht verbrannten glühenden Bestandtheile des verbrennenden Gases, welche das Licht der hellen Flammen hervorbringen, während nach den Untersuchungen von Dibbits (*Pogg.* 122, 497; *J. B.* 1864, 109) bei den matten Flammen von den glühenden Verbrennungsproducten der Gase das Licht herzurühren scheint, da die Flammen von Wasserstoff in Sauerstoff und in Chlor, von Schwefel, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff in Sauerstoff nicht die Spectrallinien von Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor, Schwefel, Kohlenstoff zeigen, sondern schwache ununterbrochene Spectra geben, und die Spectra der Flammen von Wasserstoff, mit Salzsäure, Kohlensäure oder schwefliger Säure gemischt, ganz denen von in Chlor verbrennendem Wasserstoff, von Kohlenoxyd und Schwefel gleichen.

Die viel verbreitete Ansicht, daß die Ausscheidung des Russes in der Flamme durch Hinzutreten von Sauerstoff bewirkt werde, welcher sich zunächst mit dem Wasserstoff der Kohlenwasserstoffe verbinde, Hilgard, Morren (*Ann. Chim. Phys.* [4] 4, 318; *J. B.* 1865, 123), widerlegt sich schon dadurch, daß in der Bunsen'schen Lampe eine verhältnißmäßig geringe Menge Sauerstoff, nach Lunge (*Ann. Pharm.* 112, 205; *J. B.* 1859, 55) 1/3 der zur vollständigen Verbrennung erforderlichen Menge, die Leuchtkraft aufhebt. — Bei der Verbrennung eines Kohlenwasserstoffgases mit einer unzureichenden Menge von Sauerstoff bleibt ein Theil des Wasserstoffs unverbrannt, während sämmtlicher Kohlenstoff zu Kohlenoxyd und Kohlensäure verbrennt. Kersten (*J. pr. Chem.* 84, 290).

Wenig leuchtende kohlenstoffhaltige Flammen können leuchtend werden bei Gegenwart eines Stoffes, welcher Abscheidung von Ruß in ihnen bewirkt. So macht Chlorgas, der Weingeistflamme beigemengt, dieselbe leuchtend, weil es, mit Wasserstoff sich verbindend, Ruß abscheidet, der Dampf von Osmiumdioxyd, weil es Ruß aus dem Weingeist, Osmium aus sich abscheidet. Berzelius. — Je mehr man das Verbrennen einer Kohlenstoffverbindung verlangsamt, desto mehr wird zwar Ruß in ihr abgeschieden, aber desto schwächer leuchtet sie, weil der Ruß minder glühend wird; je kürzer dagegen die Flamme, desto weniger, aber desto lebhafter glühender und also auch leuchtenderer Ruß scheidet sich ab. Payen (*J. Chem. méd.* 3, 177). Bei schwach leuchtenden Flammen steigert sich dagegen die Leuchtkraft nicht merklich mit der Temperatur. Wasserstoffgas leuchtet beim Verbrennen in Sauerstoffgas wenig mehr als in atmosphärischer Luft, obgleich im ersteren Falle die Hitze ungleich größer ist. Frankland.

Die Flamme kohlenstoffreicher Körper, z. B. des Kerzenlichts, besteht aus 3 Theilen: a. Im Innern befindet sich der durch die Hitze zersetzte Talg in Gasgestalt, unter der Glühhitze; dieser innere dunkle Kegel ist b mit einem höchst glänzenden Mantel von weißglühendem Russe umzogen. c. Diesen Mantel umgiebt, unten am deutlichsten, eine sehr blasse Flamme; diese bezeichnet den Ort, wo die Verbindung zwischen dem von außen zutretenden Sauerstoff und der von innen sich entwickelnden brennbaren Materie erfolgt, und ist daher auch bei weitem der heißeste Theil. Symm, Porret (*Ann. Phil.* 8, 221; 9, 337); vgl. Longmire (*Ann. Phil.* 11, 176); Blackadder (*N. Ed. Phil. J.* 1, 52 u. 224); Waldie (*Phil. Mag. J.* 13, 86; *J. pr. Chem.* 15, 223).

Die Flamme ist um so *größer*, je mehr Sauerstoffgas das aufsteigende brennbare Gas bei gleichem Volum zu seiner Verbrennung nöthig hat, und mit je mehr fremdartigen Gasen das umgebende Sauerstoffgas gemengt oder verbunden ist; denn in diesem Falle muss das brennbare Gas dem Sauerstoffgase einen größeren Umfang, mehr Berührungspuncte darbieten, wenn dieses in dem Verhältnisse, in dem es zuströmt, verbrennen soll.

Lässt man brennbare Gase in einem gleich starken Strom durch eine Spitze in Sauerstoffgas und seine Gemenge treten, so zeigt sich Folgendes: Wasserstoffgas giebt eine viel kleinere Flamme, als ölbildendes (1 Maß Wasserstoffgas braucht ½, 1 Maß ölbildendes braucht 3 Maß Sauerstoffgas zur Verbrennung), und mit Stickgas gemengtes Wasserstoffgas giebt eine noch kleinere Flamme, als reines. Die Flamme des Wasserstoffgases in Sauerstoffgas ist kleiner, als in Luft; aber es zeigt sich die Ausnahme, daß das Wasserstoffgas in Luft eine kleinere Flamme giebt, als in Chlorgas oder in Stickoxydulgas, wiewohl 1 Maß Wasserstoffgas 2,4 Maß Luft und nur 1 Maß Chlorgas oder Stickoxydulgas braucht. Waldie glaubt, daß dieses vielleicht von der verschiedenen Diffusibilität der Gase durcheinander abhänge; doch reicht der Unterschied in der Diffusibilität, der übrigens höchstens für die Verbrennungsproducte in Betracht kommen könnte, nicht aus, dies zu erklären.

Die *Farbe der Flamme* hängt theils von ihrer Temperatur, theils von der Natur der darin befindlichen Stoffe ab.

Durch Zusatz von Borsäure oder von einem Chlormetall und Vitriolöl zu Weingeist wird die Farbe seiner Flamme grün, oder, wenn er stärker erhitzt wird, gelb; Chlorstrontium oder Chlorcalcium färben die Weingeistflamme roth, Chlorbarium grünlich gelb, Kochsalz gelb, Chlorkupfer lebhaft roth, mit grünem und blauem Rande. Mit Kupferoxyd oder Schwefelkupfer bedecktes Kupfer (nicht blankes), in die Weingeistflamme gehalten, färbt sie grün. Mulder (*N. Br. Arch.* 2, 145). — Die Flammen anderer brennbarer Körper werden auf ähnliche Weise verändert. Chlorstrontium röthet, jedoch nur so lange es feucht ist, die Flamme des Wasserstoff-, Sumpf- und ölbildenden Gases, so wie des Kerzenlichtes, nicht die des Schwefels. Hünefeld (*Schw.* 60, 383; *J. pr. Chem.* 7, 234). — Besser als die Weingeistflamme eignet sich für diese Reactionen die Flamme der Bunsenschen Gaslampe, da sie weniger eigene Färbung besitzt und eine höhere Temperatur hervorbringt. Die Färbung der Flamme wird durch den glühenden Dampf der eingebrachten Substanz oder eines Theils derselben bewirkt. — Die zusammengesetzten Körper werden dabei in der Regel zersetzt; denn wenn man die Zersetzung der Chlorverbindungen der Metalle in der Flamme durch Zusatz von Salzsäure oder Salmiak verhindert, so sieht man bei Untersuchung der Flamme durch das Spectroskop meistens entweder gar keine charakteristische Spectrallinien oder andere als ohne den Zusatz; der durch Glühen in einem Porcellanrohre erzeugte Dampf von Chlornatrium oder Natron zeigte nicht das Natriumspectrum, wohl aber in demselben Rohre schon bei schwacher Rothgluth metallisches Natrium; es ist daher anzunehmen, daß die Spectra und somit auch die Flammenfärbungen in der Regel ganz, in andern Fällen wenigstens theilweise den Metallen und nicht ihren in die Flamme eingeführten Verbindungen zukommen. A. Mitscherlich (*J. pr. Chem.* 86, 13; *J. B.* 1862, 31. — *Pogg.* 121, 459; *J. B.* 1864, 112).

Während die gewöhnlichen Flammen im Innern die brennbare elastische Flüssigkeit enthalten, welche mit Luft oder Sauerstoffgas umgeben ist, kann man auch umgekehrt in einen mit dem brennbaren Gase erfüllten Raum Sauerstoffgas, Luft u. s. w. in einem Strom treten lassen und die Verbrennung einleiten. Alsdann besteht der innere dunkle Theil der Flamme aus Sauerstoffgas, und dieses scheint gleichsam in dem brennbaren Gase zu verbrennen. So verbrennt Sauerstoffgas in Wasserstoffgas, Lavoisier u. Gengembre, Kemp, Chlorgas in Wasserstoffgas, Sauerstoffgas, Luft, Untersalpetersäure-Dampf (oder Chlorgas, unter Absatz von vielem Ruß) in ölbildendem Gas. Man füllt z. B. eine tubulirte Glocke über Wasser mit ölbildendem Gase, öffnet den Tubulus, entzündet das Gas, und senkt das Sauerstoffgas zuführende, in einem Kork befestigte Rohr in das Gas, so daß der Kork den Tubulus schließt. Auch kann man in einer an dem Korke hängenden Schale chlorsaures Kali bis zur Sauerstoffgasentwicklung erhitzen, und es dann in das entzündete ölbildende Gas senken, wo es die Verbrennung mit einem schönen Licht unterhält, dessen Farbe sich

durch Zusatz von salpetersaurem Natron, Strontian oder Kupferoxyd mannigfach abändern lässt. KEMP (*J. Pharm.* 20, 413; *J. pr. Chem.* 3, 44). — S. auch SCHAFFGOTSCH (*Pogg.* 103, 349).

Die Flamme von Sauerstoffgas in Wasserstoffgas ist grün, auch wenn beide Gase ganz rein sind; die von Sauerstoffgas in Sumpfgas ist gelb. Erstere Flamme ist viel größer, als letztere, weil 1 Maß Sauerstoffgas 2 Maße Wasserstoffgas braucht und nur 1/2 Maß Sumpfgas. HESS (*Pogg.* 44, 536; *J. pr. Chem.* 13, 516).

Die Flamme ist kleiner, wenn Sauerstoffgas oder Stickoxydulgas, oder der Dampf der Untersalpetersäure (oder Chlorgas) in Wasserstoffgas tritt, als umgekehrt. WALDIE. [Nach dem (I, 2, 14) Gesagten wäre das Gegentheil zu erwarten. Es ist indessen aus der Abhandlung nicht zu ersehen, ob bei den Versuchen die verschiedene Ausströmungsgeschwindigkeit der Gase berücksichtigt war; beim Kohlenoxyd, von dem bei gleichem Druck und gleicher Ausströmungsöffnung ein nur wenig größeres Volumen ausströmt als von Sauerstoff, war auch die Flamme des darin verbrennenden Sauerstoffs größer als die des Kohlenoxyds im Sauerstoff.] Die Flamme ist weit kleiner, wenn Sauerstoffgas in ölbildendes, als wenn es in Wasserstoffgas tritt; bei ölbildendem Gase ist die Flamme innen dunkel, hierauf folgt eine blendende Hülle, Platin schmelzend, hierauf nach außen eine dunkelgelbe Flamme, die sich nach oben verlängert, Ruß haltend, von welchem ein großer Theil unverbrannt bleibt. — Bläst man in kochenden Schwefel Sauerstoffgas, so entsteht eine gelbe Flamme, innen dunkel, außen und an der Spitze roth; Luft gibt eine kleinere Flamme, als Sauerstoffgas, welche innen dunkel, außen blau und an der Spitze roth ist. WALDIE (*Phil. Mag. J.* 13, 86).

Auch die *Löthrohrflamme* gehört hierher; sofern hier die Luft in die Mitte des aufsteigenden brennbaren Dampfes geblasen wird. Da, wo der dunkle Kegel der eingeblasenen Luft in eine bläuliche Spitze endigt, und sich die ihn umgebende Verbrennungshülle auf einen Punct concentrirt, ist die stärkste Hitze.

Ob die langsame oder rasche Verbindung eines Körpers mit Sauerstoff, nachdem sie durch Temperaturerhöhung eingeleitet ist, fortdauert, wenn man aufhört, von außen Wärme zuzuführen, dieses hängt im Allgemeinen davon ab, ob die Wärme, die ein Körper bei seiner Verbindung mit dem Sauerstoff in einer gegebenen Zeit entwickelt, der Wärmemenge gleichkommt, welche in derselben Zeit in die benachbarten Körper überströmt, und ob also der Körper auf der zum Verbrennen nöthigen Temperatur bleibt; und im Besonderen: 1. von der Differenz zwischen der Temperatur, bei der der Körper langsam oder rasch mit Sauerstoff verbindbar ist, und der äußern; 2. von der Menge von Wärme, die er beim Verbrennen entwickelt; 3. von der Verdünnung oder Verdichtung des Sauerstoffgases; 4. von seiner verschieden starken Mengung mit fremdartigen, nicht zur Verbrennung beitragenden Gasarten, und 5. von der Gegenwart fester oder tropfbarflüssiger, Wärme ableitender Körper.

Zu 1. Eisen oder Diamant, die zum raschen Verbrennen der Weißglühhitze bedürfen, in der Luft bis zum Verbrennen erhitzt, verlöschen bei aufhörender Erhitzung von außen, während Schwefel und andere leicht entzündliche Körper zu brennen fortfahren.

Zu 2. Das Kohlenoxydgas, welches eben so leicht entzündlich ist, wie das Wasserstoffgas, zeigt seine rasche Verbrennung nur ungefähr bis zu 4-facher Verdünnung, weil bei seinem Verbrennen weniger Wärme frei wird. H. DAVY. — [Da die bei der Verbrennung des Kohlenoxyds erzeugte Wärmemenge nur wenig geringer, seine Verbrennungstemperatur nach BUNSEN sogar etwas höher ist, als die des Wasserstoffs, so ist der Grund dieser Erscheinung wohl eher in der viel geringeren Fortpflanzungsgeschwindigkeit seiner Entzündung zu suchen.]

Zu 3. Durch eine gewisse Verdünnung wird die Unterhaltung der Verbrennung aufgehoben, weil die Verbindung und also auch die Wärmeentwicklung langsamer erfolgt. Knallluft (ein Gemenge von 2 Maßen Wasserstoffgas und 1 M. Sauerstoffgas) verpufft bei 18-facher Verdünnung nicht mehr durch den elektrischen Funken. H. DAVY. Wasserstoffgas, mit Luft im richtigen Verhältnisse gemengt, läßt sich bei

5 Zoll äußerm Druck nicht mehr entzünden. Grotthuss. Wasserstoffgas, in Luft überströmend, zeigt das rasche Verbrennen bei 4-facher Verdünnung der Luft mit größerer Flamme, als zuvor, verlischt jedoch bei 7—8-facher Verdünnung; der brennende Dampf von Weingeist, Aether oder Wachs verlischt unter diesen Umständen bei 5- bis 6-facher Verdünnung; Hydrothiongas bei 7-facher Verdünnung; Schwefel zeigt das rasche Verbrennen bis zu 15-facher Verdünnung der Luft, Phosphor bis zu 60-facher, während das leichtentzündliche Phosphorwasserstoffgas noch im vollkommensten Vacuum der Luftpumpe ein blitzähnliches Leuchten hervorbringt. Aetherdampf, in 30-fach verdünnter Luft, zeigt beim Eintauchen eines glühenden Eisens noch eine schwache Flamme. Das langsame Verbrennen an Platin zeigt Sumpfgas bis zur 4-fachen, Kohlenoxydgas bis zur 6-fachen, Weingeist, Aether- und Wachs-Dampf bis zur 8-fachen, ölerzeugendes Gas bis zur 10- bis 11-fachen, Wasserstoffgas bis zur 13-fachen und Schwefeldampf bis zur 20-fachen Verdünnung der Luft. — Durch Temperaturerhöhung wird die Grenze der Entzündlichkeit noch weiter hinausgerückt, so daß 18-fach verdünnte Knallluft, bis zum Glühen erhitzt, beim Hindurchschlagen eines elektrischen Funkens einen Schein, wie von Verbrennung, entwickelt. H. Davy. Nach Grotthuss wird umgekehrt die Verbrennlichkeit durch Erwärmung vermindert, sobald diese eine Ausdehnung bewirken kann, so daß z. B. ein in der Torricelli'schen Leere ausgedehntes Gemenge von Wasserstoffgas und Luft, welches bei gewöhnlicher Temperatur durch den elektrischen Funken noch entzündlich ist, durch Wärme noch weiter ausgedehnt, unentzündlich wird. Er nimmt daher, wenn freie Ausdehnung gestattet ist, an, die Wärme habe 1. ein Vermögen, den Körper auszudehnen, und dadurch minder entzündlich zu machen, und 2. ein Vermögen, seine Entzündung zu veranlassen. Die Ausdehnung befolge eine arithmetische, die Entzündlichkeitsvermehrung eine geometrische Progression, daher letztere bei einer gewissen Erhitzung, welche jedoch, wenn das Gasgemenge zuvor in der Torricelli'schen Lehre ausgedehnt war, eine sehr bedeutende sein wird, obsiegen müsse. — Dagegen entzündet sich nach H. Davy über Quecksilber befindliche Knallluft bei allmählichem Erhitzen, wodurch sie auf das 2,5-fache ausgedehnt wird, durch die zuletzt eintretende Rothglühhitze; er nimmt bei Grotthuss' Versuch Gegenwart von Wasser- oder Quecksilber-Dampf als Hinderniß des Verbrennens an. — Die Schnelligkeit und Vollständigkeit der Verbrennung, sowie innerhalb gewisser Grenzen die dadurch erzeugte Hitze, werden bei mit Flamme verbrennenden Körpern durch Verdünnung der Luft nicht merklich geändert; die Lichtentwicklung dagegen nimmt gleichmäßig mit dem Druck, aber rascher als dieser, ab und bei größerem als atmosphärischem Druck zu, so daß blau brennende Flammen hell leuchtend werden (I, 2, 13) und die matten Flammen kohlenstoffhaltiger Substanzen bei stark erhöhtem Druck sogar Ruß absetzen, was die helleren Flammen schon bei geringer Erhöhung des Druckes thun. Solche Substanzen, welche den zur Verbrennung erforderlichen Sauerstoff in sich schließen, verbrennen dagegen um so langsamer, je geringer der Druck ist. Frankland. — Schießpulver und andere explosive Substanzen brennen im luftleeren Raum sehr langsam ab. Bianchi (*Compt. rend.* 55, 97; *J. B.* 1862, 37), Abel (*Lond. R. Soc. Proc.* 13, 204; *J. B.* 1866, 859), Heeren (*Chem. Centr.* 1867, 25; *J. B.* 1866, 859).

Zu 4. Fremdartige beigemengte Gasarten, die nichts zum Verbrennen beitragen, nehmen einen Theil der durch die Verbrennung erzeugten Wärme auf, und bringen um so eher die Temperatur unter den Verbrennungspunct herab, je größer ihre Menge, ihre Wärmecapacität und ihre Beweglichkeit. — In Sauerstoffgas brennen die Körper nicht nur weit lebhafter, als in der Luft, welche ungefähr nur 1 Maß Sauerstoffgas auf 4 M. Stickgas enthält, sondern es verlöschen auch Eisen und Diamanten in der Luft, die im Sauerstoffgas zu brennen fortfahren. — In 4- bis 5-fach verdichteter Luft, die demnach 1 Maß Sauerstoffgas enthält, verbrennen wegen der Wärmeentziehung durch das Stickgas Lichte, Wasserstoffgas, Schwefel, Kohle und Eisen nicht lebhafter, als wenn nicht comprimirter Luft $^1/_5$ Maß Sauerstoffgas zugefügt wäre. — 1 Maß Knallluft ist nicht mehr durch den el. Funken entzündlich, wenn ihm beigemengt ist: $^1/_2$ M. ölerzeugendes Gas, oder $^5/_6$ Fluorsiliciumgas, oder 1 M. Sumpfgas, oder 2 M. Hydrothion-, oder Salzsäure-Gas, oder 8 M. überschüssiges Wasserstoffgas, oder 9 M. überschüssiges Sauerstoffgas, oder 11 M. Stickoxydulgas; — und 5 M. Wasserdampf heben noch nicht die Entzündlichkeit von 1 M. Knallgas auf. H. Davy. — Nach Humboldt u. Gay-Lussac (*Gilb.* 20, 49) hört die Entzündlichkeit von 1 M. Knallluft auf bei Zumengung von 5 M. Sauerstoffgas, oder von 4,7 M.

Wasserstoffgas. — Nach REGNAULT u. REISET (*Ann. Pharm.* 73, 144) findet durch den elektr. Funken noch vollständige Verpuffung statt, wenn das Volum des Sauerstoffs mehr als 0,1 von dem des Wasserstoffs beträgt. Der Wasserstoff wird noch vollständig verbrannt, wenn sein Volum 0,12 von dem des Sauerstoffs ist, gar nicht, wenn es nur 0,065 desselben beträgt; zwischen diesen Grenzen findet unvollständige Verbindung statt. Stickgas wirkt auf die Verbrennung von Knallgas ebenso wie überschüssiger Sauerstoff; in Kohlensäure verbrennt Knallgas vollständig, wenn es wenigstens 0,37 vom Volum der Kohlensäure, in atmosphärischer Luft, wenn es wenigstens 0,17 von dem der Luft beträgt. — Nach BUNSEN (*Ann. Pharm.* 59, 208) muß das Volum des Knallgases wenigstens 0,4 der atmosphärischen Luft betragen. — Sumpfgas ist nicht mehr durch den elektrischen Funken entzündlich, wenn es, statt mit 2 M. Sauerstoffgas, die es zum Verbrennen nöthig hat, mit 11 Maßen gemengt ist. H. DAVY. — Das Steinkohlengas fährt in einem Gemenge von 1 Maß Sauerstoffgas mit 7 Maß Stickgas zu brennen fort, erlischt aber, wenn letzteres 8 Maß beträgt; es brennt in einem Gemenge von 1 Maß Sauerstoffgas mit 3, aber nicht mehr mit 4 M. salzsaurem Gas; mit $2^1/_2$, aber nicht mehr mit 3 M. kohlensaurem Gas; und mit 2, aber nicht mehr mit $2^1/_2$ M. Fluorsilicium-Gas. Je schwerer also das unthätige Gas, desto weniger reicht hin, das Verbrennen zu hindern, weil sich das brennbare Gas im schweren Gase schneller vertheilt und damit abkühlt. WALDIE. — Ein Kerzenlicht verlischt in Luft, der $^1/_6$ Maß salzsaures Gas, oder $^1/_{10}$ Fluorsiliciumgas beigemengt ist. — Brennen Materien in einem eingeschlossenen Luftraume, so wird durch Verzehrung des Sauerstoffs und zum Theil durch Erzeugung gasförmiger Zersetzungsproducte, wie Kohlensäure, schweflige Säure, das Verhältniß des Stickgases u. s. w. vermehrt und dadurch Erlöschen bewirkt. In einem und demselben Luftraume erlischt zuerst ein Kerzenlicht, dann das Wasserstoffgas, dann der Schwefel, während das langsame Verbrennen des Phosphors auch bei der geringsten Menge von Sauerstoffgas fortwährt. H. DAVY. — Ueber Entzündlichkeit von Gasgemischen s. ferner I. 2, 42.

Zu 5. Feste brennende Körper erlöschen auf gutleitenden Unterlagen, z. B. glühende Kohlen auf größeren Metallmassen. — Ein Gemenge aus brennbaren Gasarten und Sauerstoffgas läßt sich in sehr engen Röhren nicht entzünden, weil ihre Wandungen zu rasch abkühlen (hierauf beruht das Newmannsche Gebläse). Aus demselben Grunde verbreitet sich die Entzündung eines Gemenges von brennbarem Gas und gemeiner Luft häufig nicht durch die Löcher eines Metallgeflechts; doch erfolgt dieses um so eher, bei je niedrigerer Temperatur das Gas entzündlich ist, je mehr sich Hitze bei seinem Verbrennen entwickelt, je schneller es durch Stoß oder Luftzug durch die Löcher hindurchgetrieben wird, je weiter die Oeffnungen, je geringer die Masse und Wärmecapacität, und je höher die Temperatur des Gewebes. Bei einer gewissen höheren Temperatur gehen alle Flammen hindurch. — Auf dieser Undurchdringlichkeit der Metallgewebe für die Flamme des in den Steinkohlenwerken vorkommenden Sumpfgases beruht DAVY's *Sicherheitslampe* (*Ann. Phil.* 25, 454). — Die Flamme eines baumwollenen Fadens läßt sich schon durch einen in einiger Entfernung darübergehaltenen feinen Ring von Eisendrath oder einen dickeren von Glas auslöschen. H. DAVY. S. auch KRÖNIG (*Pogg.* 122, 173; *J. B.* 1864, 119).

Nach M. KEEVER (*Ann. Phil.* 26, 344; *Schw.* 48, 42) soll eine Wachs- oder Talg-Kerze im Dunkeln schneller verbrennen, als im Sonnenlicht, wiewohl in diesem die Temperatur viel höher ist. — Nach LE CONTE (*Sill. Am. J.* [2] 24, 317; *J. B.* 1857, 76) ist dies nicht der Fall.

Bewegung der Luft durch Blasen, Luftzug, Blasebalg beschleunigt die Verbrennung, und macht dadurch die Hitze intenser, sofern sie dem brennenden Körper immer neue Antheile Luft zuführt.

Zu starke Bewegung der Luft kann brennende Körper auslöschen, theils durch Erkältung, wenn die Luft in größerer Menge hinzugeführt wird, als ihr Sauerstoff in der gegebenen Zeit vom brennbaren Körper aufgenommen werden kann, z. B. bei glühenden Cokes; theils dadurch, daß, z. B. beim Kerzenlichte, der brennende Dampf von seinem Quell getrennt wird, also seine Verbrennung nicht weiter fortpflanzen kann.

Feuerlöschende Substanzen wirken theils durch Abkühlung, wie Wasser, theils sofern sie die brennenden Körper bedecken, und dadurch den Zutritt der Luft erschweren, wie Salzlösungen, Lehmwasser u. s. w.; theils dadurch, daß sie dieselben

mit einer das Brennen nicht unterhaltenden Gas- oder Dampfschicht umgeben, wie Wasserdampf, Kohlensäure u. s. w.

Durch die genauesten, zuerst von Lavoisier angestellten Versuche ist ausgemacht, daß sich bei der Verbrennung das ganze Gewicht des Sauerstoffgases mit dem ganzen Gewicht des brennbaren Körpers vereinigt, daß also die durch Verbrennung entstehende Materie, der verbrannte Körper, genau so viel wiegt, wie verzehrtes Sauerstoffgas und verzehrter brennbarer Körper zusammen. *Antiphlogistische Verbrennungstheorie.* — Hierdurch ist die *phlogistische Lehre* Stahl's und seiner Nachfolger widerlegt, nach welcher angenommen wurde, jeder brennbare Körper bestehe aus einem wägbaren, eigenthümlichen, allen Körpern gemeinschaftlichen Princip der Brennbarkeit, dem *Phlogiston* oder *Brennstoff* und einer sauren oder erdigen Substanz (z. B. der Phosphor aus Phlogiston und Phosphorsäure, das Blei aus Phlogiston und Bleierde, dem jetzigen Bleioxyd); beim Verbrennen entwickele sich das Phlogiston, und es bleibe diese Substanz in Gestalt des verbrannten Körpers zurück; erhitze man den verbrannten Körper mit Kohle, einem an Phlogiston sehr reichen Körper, so nehme der verbrannte Körper aus der Kohle wieder Phlogiston auf, und werde wieder in den vorigen brennbaren Körper verwandelt. Kurz, wo man jetzt annimmt, es trete zu einem Körper Sauerstoff, glaubte man sonst, er verliere Phlogiston; und wo nach der jetzigen Ansicht einem Körper Sauerstoff entzogen wird, hieß es sonst, er nehme Phlogiston auf. Wäre diese Lehre richtig, so müßte der nach dem Verbrennen bleibende Körper weniger wiegen, als der brennbare, was sich gerade umgekehrt verhält. — Nach der Entdeckung des Sauerstoffs suchte man durch folgende Hypothesen die phlogistische Theorie mit den neu erkannten Thatsachen in Einklang zu bringen:

1. Gren und Wiegleb: Der brennbare Körper besteht aus dem nach dem Verbrennen zurückbleibenden Stoffe und einem negativ schweren Phlogiston; beim Verbrennen entweicht dieses und vereinigt sich mit dem Sauerstoffgas oder der dephlogistisirten Luft zu Stickgas oder phlogistisirter Luft von geringerem Gewicht und Volum.

2. Kirwan: Die brennbaren Körper bestehen aus einem Substrat und aus Phlogiston, welches einerlei ist mit brennbarer Luft (Wasserstoffgas); beim Verbrennen vereinigt sich das Phlogiston mit dem Sauerstoffgas, aus dem es das Feuer ausscheidet, zu Kohlensäure, bei höherer Temperatur zu Wasser; diese Producte werden bald frei, bald vereinigen sie sich mit dem Substrate und stellen damit die verschiedenen verbrannten Körper dar.

3. van Mons: Die brennbaren Körper bestehen aus einem Substrat und aus Wasserstoff; der Wasserstoff vereinigt sich beim Verbrennen mit dem Sauerstoff zu Wasser, und dieses mit dem Substrat zu verbranntem Körper; der brennbare Körper ist also Substrat + Wasserstoff; der verbrannte: Substrat + Wasser, oder brennbarer Körper + Sauerstoff.

4. Scheele: Das Phlogiston der brennbaren Körper ist nur wenig gewichtig; das Sauerstoffgas oder die Feuerluft besteht aus einer wenig wiegenden salinischen Materie, aus Wasser und wenig Phlogiston. Beim Verbrennen vereinigt sich das Phlogiston der brennbaren Körper mit der salinischen Materie der Feuerluft in verschiedenen Verhältnissen zu Licht und Wärme, und das Wasser der Feuerluft tritt an das Substrat des brennbaren Körpers.

5. Richter: Das unwägbare Phlogiston der brennbaren Körper vereinigt sich mit der Flüssigkeitswärme des Sauerstoffgases zu Licht, während sich der wägbare Theil des Sauerstoffs mit dem wägbaren Theil des brennbaren Körpers vereinigt.

6. Göttling: Das Phlogiston ist nichts anderes als Licht; dieses bildet mit der im Sauerstoffgas enthaltenen Feuermaterie zum Theil Wärme.

Die bei der Verbrennung stattfindende Wärmeentwicklung hat man in verschiedener Weise zu erklären gesucht: 1. Lavoisier leitete dieselbe von der Flüssigkeitswärme ab, die dem wägbaren Theile des Sauerstoffgases oder dem Sauerstoff Gasform ertheile und bei der Verbindung desselben mit andern Materien abgeschieden werde. — Da diese Erklärung indessen nur für einen kleinen Theil der Verbrennungswärme gelten konnte, so nahm man an: 2. die sich verbindenden einfachen Stoffe, und zwar entweder den Sauerstoff allein, Brugnatelli, oder der brennbare Körper allein,

Wiegleb, oder die zündenden sowohl, wie die brennbaren Stoffe hielten, unabhängig von der in ihnen etwa enthaltenen Flüssigkeitswärme, eine andere große Menge noch inniger gebunden, welche bei der Vereinigung frei werde. — 3. Die elektrochemische Verbrennungstheorie nahm an, daß der Sauerstoff negative Elektricität und der brennbare Körper positive, Berzelius, oder der Sauerstoff positive, der brennbare Körper negative Elektricität gebunden halte, Gmelin, und daß bei der Verbrennung die beiden Elektricitäten zu Wärme zusammentreten.

Nach der mechanischen Wärmetheorie beruhen die bei chemischen Verbindungen auftretenden Wärmeerscheinungen auf dem Unterschiede zwischen dem molekularen Kraftvorrathe, der *Energie*, der unverbundenen Körper und der gebildeten Verbindung. Ist die Energie der letzteren geringer als die der Körper, aus denen die Verbindung zusammengesetzt ist, so erscheint der fehlende Theil, so weit er nicht zur Verrichtung innerer oder äußerer Arbeit (zur Ueberführung eines Bestandtheils in Gasform oder zur Ausdehnung der Verbrennungsproducte) verwandt wird, als Wärme.

Der Verbindungsact des Sauerstoffs mit den übrigen Stoffen heißt die *Oxydation (Verbrennung)*. Der Sauerstoff ist der *oxydirende (comburirende, zündende)*, der mit ihm verbindbare Stoff der *oxydirbare (combustible, brennbare)*, die neue Verbindung der *oxydirte (verbrannte)* Körper. Die Trennung des Sauerstoffs von einem anderen Stoffe wird *Desoxydation, Reduction* genannt.

Die Verbindung des Sauerstoffs mit den übrigen Stoffen geht nach folgenden Atomverhältnissen vor sich:

4 : 1	2 : 1	1 : 1	2 : 2	3 : 4	2 : 3
Ag^4O	H^2O	FeO	H^2O^2	Mn^3O^4	Fe^2O^3
1 : 2	2 : 4	2 : 5	1 : 3	2 : 7	1 : 4
CO^2	N^2O^4	P^2O^5	CrO^3	Mn^2O^7	OsO^4 (?)

Die meisten Stoffe sind nach mehr als einem Verhältniß mit Sauerstoff verbindbar; sie haben mehrere *Oxydationsstufen*.

Die unorganischen Verbindungen, welche der Sauerstoff bildet, sind:

1. Saurer Natur, *Sauerstoffsäuren*. Sie zeigen die Eigenschaften der Säuren in sehr verschiedenem Grade. Bildet dasselbe Radical mit verschiedenen Mengen von Sauerstoff verschiedene Säuren, so ist unter diesen immer die sauerstoffreichere Säure die stärkere. Man benennt die Sauerstoffsäuren, indem man zu dem Wort ihres Radicals das Wort Säure fügt, z. B. Schwefelsäure; giebt dasselbe Radical mehrere Säuren mit Sauerstoff, so werden die sauerstoffärmeren durch das Anhängsel: *ig*, oder durch das vorgesetzte Wort: *Unter*, von den sauerstoffreicheren unterschieden, so wie letztere von ersteren durch das vorgesetzte Wort: *Ueber*. Aus der Verbindung der Sauerstoffsäuren mit den Salzbasen entspringen die Sauerstoffsalze. — Die durch Verbindung des Sauerstoffs mit Säureradicalen entstehenden *wasserfreien Säuren, Säureanhydride* erhalten erst dadurch wirklich saure Eigenschaften, daß sie sich mit den Elementen des Wassers zu sogenannten Säurehydraten verbinden, welche demnach als die eigentlichen Säuren zu betrachten sind.

Die Sauerstoffsäuren zerfallen in:

a. *Mineralische Sauerstoffsäuren*, z. B. Kohlensäure, Borsäure, Phosphorsäure.

b. *Metallische Sauerstoffsäuren*, z. B. Tantalsäure, Chromsäure, Mangansäure.

2. Nichtsaurer Natur, *Oxyde*. Bildet ein Metall mit verschiedenen Mengen von Sauerstoff 2 Oxyde, die derselben Classe angehören, so wird das sauerstoffärmere durch das Anhängsel: *ul* unterschieden.

a. Die Oxyde haben den Charakter der Salzbasen. *Salzfähige Oxyde*. Diese sind:

α. *Alkalien:* Kali, Natron, Cäsiumoxyd, Rubidiumoxyd, Lithion; auch das Ammoniumoxyd läßt sich hierher zählen.
β. *Erdalkalien:* Baryt, Strontian, Kalk.
γ. *Erden,* z. B. Magnesia, Thonerde, Thorerde.
δ. *Basische schwere Metalloxyde,* z. B. Manganoxydul, Zinkoxyd, Eisenoxyd u. s. w.

b. Die Oxyde gehen keine oder nur sehr wenige und lose Verbindungen mit anderen Körpern ein, und verhalten sich weder als Basen noch als Säuren, weil sie zu wenig Sauerstoff enthalten; sie verwandeln sich bei Aufnahme von mehr Sauerstoff entweder in eine Säure oder in eine Basis. *Suboxyde.*

α. *Mineralische Suboxyde;* sie werden durch mehr Sauerstoff in Säuren verwandelt: Kohlenoxyd, Stickoxydul, Stickoxyd.
β. *Metallische Suboxyde;* sie gehen durch Zutritt von Sauerstoff in Basen oder in Säuren über: braunes und blaues Wolframoxyd, Vanadindioxyd, Vanadintrioxyd, Arsensuboxyd (?), Bleisuboxyd, Wismuthoxydul, Goldoxydul.

c. Die Oxyde gehen fast keine Verbindungen ein, weil sie zu viel Sauerstoff enthalten, um Basen, und zu wenig, um Säuren darstellen zu können; durch Aufnahme von Sauerstoff werden einige derselben in Säuren verwandelt. *Hyperoxyde, Superoxyde.*

α. *Mineralisches Hyperoxyd:* Wasserstoffhyperoxyd.
β. *Metallische Hyperoxyde,* z. B. Kaliumhyperoxyd, Bariumhyperoxyd, Silberhyperoxyd.

d. Von allen diesen Oxyden abweichend ist das Wasser, welches weder zu den Basen, noch zu den Säuren gezählt werden kann.

Ozon.

Chemisch activer, oxylisirter, polarisirter, elektrisirter, negativ-activer Sauerstoff.

Geschichte. Schönbein fand 1840, daß der eigenthümliche Geruch, welcher bei der Elektrolyse des Wassers auftritt, dem dabei entwickelten Sauerstoff zukomme und daß dieser Sauerstoff stärker oxydirende Eigenschaften besitze, als der gewöhnliche Sauerstoff und darin eingetauchtes Platin oder Gold negativ elektrisch gegen ein Stück des gleichen nicht eingetauchten Metalles zu machen vermöge. Diese letztere Eigenschaft und denselben Geruch bemerkte Er auch an der die Spitze des Conductors einer in Thätigkeit begriffenen Elektrisirmaschine umgebenden Luft. Er nannte dieses riechende Princip Ozon, und fand später, daß es auch bei langsamer Verbrennungen, besonders des Phosphors, sich bilde, so wie, daß es häufig in geringer Menge in der atmosphärischen Luft vorhanden sei. Daß der Sauerstoff beim Durchschlagen elektrischer Funken einen eigenthümlichen Geruch und stärker oxydirende Eigenschaft annehme, hatte schon 1785 van Marum beobachtet. Cahours (*Compt. rend.* 70, 369). — Marignac u. Delarive erkannten das Ozon als eine Modification des Sauerstoffs. Tait u. Andrews beobachteten zuerst, daß bei der Ozonisirung des Sauerstoffs eine Volumverminderung desselben stattfinde. v. Babo u. Claus und Soret untersuchten dies Verhalten und die Vorgänge bei der Oxydation durch Ozon näher und Letzterer ermittelte das spec. Gewicht des Ozons.

Vorkommen. 1. In der Luft, Schönbein. Da auf das Vorhandensein des Ozons in der Atmosphäre früher hauptsächlich nur aus der Bläuung des Jodkaliumstärkepapiers (in sehr verdünntem, mit Jodkalium versetztem Stärkekleister getränkten und

getrockneten Papiers) geschlossen war, welches SCHÖNBEIN auch als Maß für den Ozongehalt der Luft vorgeschlagen hatte, indem die mehr oder minder tiefe Bläuung die relative Menge des Ozons erkennen lassen sollte, so ist die Anwesenheit des Ozons vielfach bezweifelt worden. Nach FISCHER (*Pogg.* 66, 168) wird mit Säure benetztes Jodkaliumstärkepapier auch durch den gewöhnlichen Sauerstoff der Luft gebläut. CLOEZ (*Compt. rend.* 43, 38; *J. B.* 1856, 267) hob hervor, daß die Gegenwart von Dämpfen salpetriger und Salpetersäure, oder ätherischer Oele, in feuchter Luft auch das Licht, die Bläuung des Reagenspapieres veranlassen könne; desgleichen CAMPANI (*Cimento* 4, 112; *J. B.* 1856, 267), HELDT (*Chem. Centr.* 1862, 695, 886; *J. B.* 1862, 36), BEGEMANN (*Arch. Pharm.* 113, 1; *J. B.* 1863, 140), HOUZEAU, HUIZINGA (*J. pr. Chem.* 102, 193; *J. B.* 1867, 179). Auch die Bräunung des von SCHÖNBEIN vorgeschlagenen, mit Manganoxydullösung getränkten Papiers ist nach HOUZEAU kein sicheres Zeichen für die Gegenwart von Ozon. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 95, 311; *J. B.* 1865, 123) empfahl mit Thalliumoxydullösung getränktes Papier zum Nachweis und Messen des Ozons, da es durch dieses, aber nicht durch salpetrige Säure gebräunt werde; nach SCHÖNBEIN ist es zwar weniger empfindlich, aber zuverlässiger als das Jodkaliumstärkepapier, wenigstens wenn durch Prüfung mit Bleipapier die Abwesenheit von Schwefelwasserstoff nachgewiesen ist; das ozonhaltiger Luft ausgesetzte Thalliumpapier bläut Guajaktinctur und Jodkaliumkleister noch ehe es gebräunt erscheint; auch HUIZINGA hält dieses Papier, wie auch Manganoxydulpapier für zuverlässige Prüfungsmittel; aber nach LAMY (*Bull. soc. chim.* [2] 11, 210) bräunt sich das Thalliumpapier auch in ozonfreier Luft und zeigt daher nur dann mit Sicherheit Ozon an, wenn gleichzeitig Guajaktinctur gebläut wird; als Maß dafür kann es wegen ungleichmäßiger Empfindlichkeit überhaupt nicht dienen. FREMY (*Compt. rend.* 61, 939; *J. B.* 1865, 122) betrachtet die Bildung von Silberhyperoxyd beim Ueberströmen der feuchten Luft über reines Silberblech als das einzig sichere Zeichen für die Gegenwart von Ozon; er konnte diese Reaction mit atmosphärischer Luft nie erhalten. Auch WELTZIEN hält das Vorkommen des Ozons in der Luft für zweifelhaft und nur die Silberreaction für maßgebend. Nach HOUZEAU ist dieselbe indessen nicht empfindlich genug; er konnte damit allerdings in der Luft kein Ozon nachweisen, aber auch nicht in einem künstlichen Gemisch, welches etwa 10 Milligramm Ozon in 50 Litern enthielt. Er weist den Ozongehalt der Luft nach durch die Bläuung, welche es auf zur Hälfte in Jodkaliumlösung getränktem weinrothen Lakmuspapier in Folge von Kaliausscheidung hervorbringt, wobei ein etwaiger Säure- oder Ammoniakgehalt der Luft durch Farbenänderung der nicht getränkten Hälfte angezeigt werden würde, und mißt denselben, indem er die durch Kali und Schwefelsäure von Säure und Ammoniak befreite Luft durch mit einer bestimmten Menge Schwefelsäure versetzte Jodkaliumlösung leitet und in letzterer nach Verjagung des ausgeschiedenen Jods durch Erhitzen die nicht durch das gleichzeitig ausgeschiedene Kali neutralisirte freie Säure titrirt. CLOEZ (*Compt. rend.* 52, 527; *J. B.* 1861, 163) hält HOUZEAU's Ozonreaction für unsicher, da eine geringe Menge von salpetriger Säure in der Luft dem Jodkalium ebenfalls alkalische Reaction ertheilt, was FREMY (*Compt. rend.* 70, 61) bestätigt. HOUZEAU fand jedoch in Luft, welche Jodkaliumlakmuspapier stark bläute, keine salpetrige Säure und auch kein Wasserstoffhyperoxyd, welches die gleiche Wirkung hätte hervorbringen können, und schließt daraus, daß sie Ozon enthalten habe. — Luft, welche Jodkaliumstärke bläute, zeigte nach dem Ueberleiten über Manganhyperoxyd oder nach dem Erhitzen auf 260° diese Reaction nicht mehr, während mit Chlor oder Salpetersäuredampf versetzte Luft auch nach dem Erhitzen noch die Bläuung hervorruft. Der das Jodkalium zersetzende Körper in der Atmosphäre ist also als Ozon zu betrachten. ANDREWS. — Der Ozongehalt der Atmosphäre ist immer sehr gering; PLESS u. PIERRE (*Wien. Akad. Ber.* 22, 211; *J. B.* 1857, 79) fanden durch Titriren des auf Jodkaliumpapier ausgeschiedenen Jods in 255 Litern Luft 0,02 Milligr. Ozon (d. h. wirksam auftretenden Sauerstoff, vgl. S. 22 u. 27); ZENGER (*Wien. Akad. Ber.* 24, 78) durch Schätzung der in verdünnter, mit Stärkelösung versetzter Jodwasserstoffsäure erzeugten Färbung in 100 Litern von 0,002 bis 0,01 Milligr. Nach HOUZEAU, BERIGNY (*Compt. rend.* 60, 903), BÖCKEL (*Ann. Chim. Phys.* [3] 6, 235) ist der Ozongehalt der Luft im Frühling am größten. Ersterer fand die Landluft häufiger ozonhaltig, als die Luft von Paris. — 2. Der blaue Flußspath von Wölsendorf enthält bis 0,02 Proc. Ozon; der von Joachimsthal hat noch stärkeren Ozongeruch; durch Erhitzen auf 300° werden die Eigenschaften solchen Flußspaths nicht verändert;

SCHRÖTTER (*Wien. Akad. Ber.* 41, 725; *J. B.* 1860, 58). — Er enthält Antozon. SCHÖNBEIN. — Er enthält kein Ozon. HOUZEAU (*Bull. soc. chim.* [2] 2, 14). — Er enthält nicht Ozon, sondern unterchlorigsauren Kalk und unterchlorige Säure als Einschluß zwischen den Krystallflächen. SCHAFHÄUTL (*Ann. Pharm.* 46, 344; *J. pr. Chem.* 76, 129; *J. B.* 1858, 739).

Bildung und Darstellung. Es ist bisher nicht gelungen, reines Ozon darzustellen. Man erhält ozonhaltigen Sauerstoff:

1. Durch Einwirkung von Elektricität auf atmosphärische Luft, SCHÖNBEIN, oder reinen Sauerstoff, FISCHER (*Berl. Jahrb. f. wissensch. Kritik*, 1844), DELARIVE u. MARIGNAC (*Compt. rend.* 20, 1291) und Andere. — Man läßt die negativ oder positiv elektrischen Funken einer Reibungselektrisirmaschine, SCHÖNBEIN, oder eines Ruhmkorff'schen Apparates, FREMY u. BECQUEREL, durch das Gas schlagen. — Die Elektricität wirkt auch durch Induction; in eine Glasröhre eingeschmolzener trockner Sauerstoff wird ozonisirt, wenn man elektrische Funken längs der äußeren Wandung überschlagen läßt. Beim Elektrisiren des Sauerstoffs nimmt anfangs sein Ozongehalt der Zeit proportional zu, dann langsamer, wahrscheinlich weil viel Ozon wieder in gewöhnlichen Sauerstoff umgewandelt wird. Ist aber eine Substanz zugegen, welche das Ozon, so wie es gebildet wird, absorbirt, wie Jodkaliumlösung, feuchtes Quecksilber oder Silber, so kann der Sauerstoff allmählich durch Ozonbildung und Absorption zum Verschwinden gebracht werden. FREMY u. BECQUEREL (*Compt. rend.* 34, 399; *J. B.* 1852, 302). Letzteres bestätigen ANDREWS u. TAIT und v. BABO. Ozonbildung durch elektrische Induction hatte schon früher SCHÖNBEIN bemerkt, indem Er nach dem Einschlagen eines Blitzes in einem mehrere hundert Schritt entfernten geschlossenen Zimmer Ozongeruch wahrnahm. — Es ist zweckmäßiger, statt des elektrischen Funkens stille Entladungen zwischen Platinspitzen anzuwenden. Der Sauerstoff erleidet in dem Maße, wie die Ozonbildung stattfindet, eine Volumverminderung; dieselbe geht bei Anwendung von Funken nicht über $^1/_{100}$ hinaus, während sie durch stille Entladungen bis auf $^1/_{35}$ und selbst $^1/_{12}$ gebracht werden kann und alsdann durch Funken wieder verringert wird. ANDREWS u. TAIT. — Durch mehrstündige Einwirkung stiller Entladungen eines kräftigen Inductionsstromes erreichten v. BABO u. CLAUS in zweckmäßig eingerichteten Apparaten (v. BABO, *Ann. Pharm., Suppl.* 2, 297) eine Ozonisation bis zu einem Gehalt von 5,74 Proc. an oxydirend wirkendem Sauerstoff. (Da das Ozon nicht mit seiner ganzen Masse, sondern nur mit einem Theil oxydirend wirkt, so war die erzeugte Ozonmenge größer, wahrscheinlich dreifach so groß, s. S. 27.) — Die Temperatur ist zwischen -19^0 und $+95^0$ fast ohne Einfluß; über 95^0 schwächt, bei 130^0 verhindert sie fast vollständig die Ozonbildung. Mit der Verringerung des Drucks nimmt die Ozonbildung langsam ab; sie hört fast ganz auf, wenn die Verdünnung so weit fortgeschritten ist, daß das Gas nicht mehr als Isolator wirkt; die Verstärkung des Drucks über den gewöhnlichen Luftdruck hat wenig Einfluß, anscheinend nur insofern, als sie das Isolirungsvermögen des Gases verstärkt. Die Verstärkung des Inductionsstromes wirkt nur bis zu einem gewissen Grade günstig. Einbringen von platinirtem Asbest in die Ozonisationsröhre scheint die Ozonisation etwas zu begünstigen. v. BABO. — Der Condensationsfunke eines Inductionsapparates ozonisirt bei Anwendung eines von LADD zu dem Zwecke construirten Apparates Sauerstoff und Luft ziemlich stark, letztere etwas schwächer und, wie es scheint, ohne daß, wie durch andere elektrische Funken, zugleich Oxydationsstufen des Stickstoffs gebildet werden. L'HOTE u. SAINT-EDME (*Compt. rend.* 67, 622; *J. B.* 1868, 136).

2. Bei der Elektrolyse schwefelsäurehaltigen Wassers, jedoch nur bei Anwendung einer Anode aus Platin oder Gold, nicht mit einem oxydirbaren Metall oder Kohle. SCHÖNBEIN. — Bei Anwendung einer großen Platte als Anode erhält man kein Ozon; am günstigsten wirkt als solche ein bis an die Spitze mit Wachs überzogener Platindrath. Silber- und Kupferanoden, letztere schwächer, geben ebenfalls Ozon. DELARIVE (*Pogg.* 54, 402). — Auch Gold wird bei der Elektrolyse des Wassers oxydirt; es sind deshalb nur Platinanoden zweckmäßig. Bei Temperaturen unter 0^0 bildet sich auch bei Anwendung einer Silberanode etwas Ozon. RUNDSPADEN (*Ann. Pharm.* 151, 322). — Bei Anwendung von Bleielektroden enthält der

entwickelte Sauerstoff um die Hälfte mehr Ozon als bei Platin; wahrscheinlich verhindert die auf dem Blei sich bildende Oxydschicht die Zersetzung des Ozons. Planté (*Compt. rend.* 63, 181; *J. B.* 1866, 98). — Mit elektrolytischem Sauerstoff beladene Kohleanoden machen, in Jodkaliumlösung getaucht, Jod frei; dieser Sauerstoff enthält also Ozon. Osann (*J. pr. Chem.* 61, 500; *J. B.* 1854, 286). — Die geringste Spur einer oxydirbaren Substanz verhindert die Ozonbildung; sie findet daher nicht statt, wenn das Wasser Untersalpetersäure, Chlor-, Brom-, Jodwasserstoffsäure, Chlor-, Brom-, Jodmetalle, Eisenvitriol enthält, nur bisweilen in wässrigem Kali, nicht in concentrirter oder gewöhnlicher Salpetersäure, während verdünnte reine Salpetersäure, Salpeter, phosphorsaures Kali, Phosphorsäure nicht die Ozonbildung verhindern. Schönbein. — Concentrirte Zinkvitriollösung mit Zusatz von überschüssigem Zinkvitriol ist vortheilhaft anzuwenden, Osann (*Pogg.* 75, 386; *J. B.* 1847—48, 331); aus Natronlauge entwickelter Sauerstoff enthält kein Ozon. Osann (*Pogg.* 96, 498; *J. B.* 1855, 289). — Zusatz von Chromsäure zum schwefelsäurehaltigen Wasser wirkt vortheilhaft, Baumert, ebenso Zusatz von übermangansaurem Kali. Schönbein. Wasserfreie, wie verdünnte wässrige Chromsäure, wässrige Phosphorsäure, Kalilauge geben bei der Elektrolyse kein Ozon, wohl aber blos mit Wasser befeuchtete glasige Phosphorsäure und feuchtes Kalihydrat. Ozonbildung scheint nur dann stattzufinden, wenn außer der Verwandtschaft der Elemente des Wassers auch noch die des Wassers zu einer Säure oder Base überwunden werden muß. Saint-Edme (*Compt. rend.* 59, 291). — Die zur Ozonentwicklung geeignetste Säuremischung ist 6-fach verdünnte Schwefelsäure. Schönbein. Bei der Elektrolyse reinen Wassers bilden sich nur Spuren von Ozon; mit dem Zusatz von Schwefelsäure steigt die Menge des im entwickelten Sauerstoff enthaltenen Ozons, bis sie bei 1 Maß Vitriolöl auf 5 Maß Wasser das Maximum erreicht und bei größerem Schwefelsäurezusatz wieder abnimmt. C. Hoffmann (*Pogg.* 132, 607; *J. B.* 1867, 130). — Wenn die Zersetzungsflüssigkeit erhitzt wird, so wird die Ozonbildung verhindert, Schönbein; es genügt dazu schon die durch längere Einwirkung des Stroms hervorgebrachte Erhitzung. Delarive. Niedere Temperatur begünstigt die Ozonbildung durch Elektrolyse; bei Abkühlung der Flüssigkeit auf + 5 bis 6° enthielt der Sauerstoff bis 1 Proc. und in einer Kältemischung von Eis und Salz bis 2 Proc. wirksamen Sauerstoff. Soret.

3. Bei der langsamen Oxydation des Phosphors an der Luft in Gegenwart von Wasser. Schönbein. — Auch in reinem Sauerstoff bildet der Phosphor Ozon, jedoch erst später und bei höherer Temperatur. Fischer. Schon bei gewöhnlicher Temperatur und bei gewöhnlichem Druck und in völlig trockenem Sauerstoff, wenn man die Oberfläche des Phosphors dann und wann durch Schmelzen erneuert und sie dadurch von der gebildeten Schicht phosphoriger und Phosphorsäure befreit. Marchand (*Pogg.* 67, 143). Schönbein und später Marignac hatten angenommen, daß in reinem Sauerstoff und in trockner Luft kein Ozon gebildet werde. Nach W. Schmid (*J. pr. Chem.* 98, 414; *J. B.* 1866, 113) ist Gegenwart von Wasser erforderlich. — Man bringt in einen Ballon von etwa 30 Liter Inhalt ein 2 Zoll langes Stück Phosphor und so viel Wasser, daß dasselbe zur Hälfte davon bedeckt wird, verschließt lose und setzt einer Temperatur von 16—20° aus. So wie sich Rauchsäulen vom Phosphor entwickeln, schreitet die Ozonisirung fort; sie ist in einigen Stunden beendet. Es kann auf diese Weise ein Ozongehalt der Luft (durch Entfärbung von Indiglösung gemessen) bis $^1/_{1300}$ erreicht werden; 1 Th. Phosphor kann 0,43 Th. Ozon [wirksamen Sauerstoff] liefern. Schönbein. — Es ist am zweckmäßigsten, einen Luftstrom durch Phosphorstangen enthaltende Glasröhren streichen zu lassen. Marignac (*Compt. rend.* 20, 808). — Eine große Phosphoroberfläche benimmt der Luft die Ozonreaction; es ist rathsam, wenig Phosphor und einen langsamen Strom anzuwenden. Williamson (*Ann. Pharm.* 61, 13). — Die Ozonbildung durch Phosphor scheint fast augenblicklich stattzufinden; man kann daher die Luft rasch durchströmen lassen; je langsamer der Strom ist, desto weniger Ozon erhält man. Pless u. Pierre. — Je rascher die Verdampfung, desto rascher ist die Ozonbildung. Schönbein. — Zur Ozonbildung ist eine Temperatur von mindestens 12° erforderlich. Bei geringerer Wärme nimmt über Phosphor geleitete Luft zwar Ozongeruch an, wirkt aber nicht auf Jodkaliumstärkepapier; bei 12 bis 13° bläut sie dasselbe stark; weitere Erhöhung der Temperatur verstärkt die Wirkung nicht. Blondlot (*Compt. rend.* 66, 351). — In einer Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff findet anscheinend stärkere Ozon-



bildung statt, als in Luft; es bilden sich dicke Nebel; aber der Phosphor erwärmt sich so stark, daß man Explosion zu befürchten hat; daher ist Luft geeigneter; auch in einer Mischung von Kohlensäure und Sauerstoff bildet sich Ozon. Eine kaum riechbare Spur von Ammoniak in der Luft verhindert die Ozonbildung. MARIGNAC. — Die Gegenwart vieler oxydirbarer zusammengesetzter Gase und Dämpfe ist der Ozonbildung hinderlich, z. B. des Aethylens, von dem 1/400 sie gänzlich verhindert, der schwefligen Säure, Untersalpetersäure, des Aethers, Weingeists, ätherischer Oele u. s. w., kurz aller Körper, die das Leuchten des Phosphors verhindern, welches wahrscheinlich von der Ozonbildung abhängt. SCHÖNBEIN.

4. Aus Bariumhyperoxyd entwickelt Vitriolöl bei niederer Temperatur, welche jedenfalls unter 75° gehalten werden muß, ozonhaltigen Sauerstoff, oder nach späterer Angabe, Sauerstoff, welcher im Liter 7 bis 11 Milligr. eines dem Ozon sehr ähnlichen, aber davon verschiedenen Körpers enthält. HOUZEAU. — Auch durch trocknes Salzsäuregas erhält man mitunter, aber selten, aus Bariumhyperoxyd Ozon neben Chlor und gewöhnlichem Sauerstoff. WELTZIEN (*Ann. Pharm.* 138, 129; *J. B.* 1866, 99). — Der aus Bariumhyperoxyd entwickelte Sauerstoff enthält nicht Ozon, sondern Antozon in sehr geringer Menge. SCHÖNBEIN.

5. Aus mangansaurem Kali entwickelt verdünnte (? vgl. unten) Schwefelsäure ozonhaltigen Sauerstoff mit den Eigenschaften des aus Bariumhyperoxyd zu erhaltenden. BERTAZZI (*Cimento* 2, 291; *J. B.* 1855, 287). — Man übergießt 2 Th. staubtrocknen übermangansauren Kalis mit 3 Th. Vitriolöl; der bei gewöhnlicher Temperatur langsam sich entwickelnde Sauerstoff ist aufs stärkste ozonisirt. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 86, 377; *J. B.* 1862, 44). — Man löst reines, fein gepulvertes übermangansaures Kali in reiner Schwefelsäure von 1,85 spec. Gew.; die tief olivengrüne, fast undurchsichtige Lösung entwickelt auf Zusatz von gepulvertem Bariumhyperoxyd ozonhaltigen Sauerstoff; setzt man dagegen letzteres zu einer durch Verdünnung blauroth gewordenen Lösung, so erhält man gewöhnlichen geruchlosen Sauerstoff. SCHÖNBEIN. — Der Zusatz von Bariumhyperoxyd ist überflüssig. BÖTTGER.

6. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt aus Wasserstoffhyperoxyd ozonhaltigen Sauerstoff. RICHE (*Bull. soc. chim.* 1860, 178; *J. B.* 1860, 66).

7. Aus 2-fach-chromsaurem Kali und Vitriolöl erhält man ozonhaltigen Sauerstoff. WELTZIEN (*Ann. Pharm.* 142, 107; *J. B.* 1867, 128). — Der daraus entwickelte Sauerstoff ist geruchlos. MARIGNAC.

8. Der aus Silberhyperoxyd durch Vitriolöl entwickelte Sauerstoff enthält eine sehr geringe Menge Ozon. SCHÖNBEIN.

9. Krystallisirte Ueberjodsäure zerfällt beim Erhitzen auf 130 bis 135° in stark ozonisirten Sauerstoff, Wasser und Jodsäureanhydrid. RAMMELSBERG (*Deutsche Ges. Ber.* 1, 73). Wässrige Ueberjodsäure und wässriges metaüberjods. Natron entwickeln nach mehrtägigem Stehen Ozongeruch. Beim Kochen der frisch bereiteten Lösung entwickelt sich kein Ozon. RAMMELSBERG (*Pogg.* 134, 534; *J. B.* 1868, 163).

Bläst man einen starken Strom kalter Luft auf eine kurze Flamme eines Bunsenschen Brenners und hält demselben ein großes Becherglas entgegen, so riecht die in dieses eingetretene Luft nach Ozon und bläut Guajakpapier und Jodkaliumkleister; es ist daher anzunehmen, daß bei jeder lebhaften Verbrennung der Sauerstoff zuerst in Ozon verwandelt wird. LÖW (*Zeitschr. Chem.* 13, 65). [Daß diese Wirkungen theilweise oder ganz von bei der Verbrennung gebildeter salpetriger Säure herrühren könnten, scheint nicht berücksichtigt zu sein.] Nach BÖTTGER (*Frankf. Ztg.* 1870, 26. Febr.; *Chem. Centr.* 1870, 161) ist in der durch die Flamme geblasenen Luft kein Ozon enthalten, aber kohlensaures Ammoniak [welches Er als einen regelmäßigen Bestandtheil der ausgeathmeten Luft zu betrachten scheint] und etwas Wasserstoffhyperoxyd; ersteres bläut ebenfalls Guajaktinctur.

Den aus Bleihyperoxyd, Quecksilberoxyd, Silberoxyd, chlorsauren Salzen durch Erhitzen dargestellten Sauerstoff betrachtet SCHÖNBEIN als schwach ozonhaltig, da er Guajaktinctur und Jodkaliumkleister bläue. — SAINTPIERRE (*Compt. rend.* 58, 420) fand, daß im Luftstrome einer Gebläsemaschine oder eines Ventilators Jodkaliumstärkepapier gebläut wurde, während es daneben am Schwungrade einer Dampfmaschine unverändert blieb und auch keine Säurebildung stattgefunden hatte, welche die Bläuung hätte veranlassen können. Er nimmt an, daß durch die mechanische Wirkung der Maschinen auf die Luft Ozon erzeugt worden sei. — Quecksilber bewirkt beim Schütteln mit Sauerstoff und Jodzink, Jodeisen, Jodkalium, Blutlaugensalz, Schwefelwasserstoff, Chlorwasserstoff, Cyanwasserstoff die Oxydation dieser Substanzen, zerstört blaue und rothe Pflanzenfarbstoffe, bläut Guajaktinctur. Stibäthyl mit Indiglösung und Luft geschüttelt, entfärbt dieselbe stärker als Phosphor. Silber, Gold, Platin in feinem Pulver bläuen an der Luft Guajaktinctur und machen in Berührung mit Phosphor diesen an der Berührungsstelle leuchtend, was nach Entfernung der Metalle sofort aufhört. Aus diesen Erscheinungen wird auf Ozonbildung geschlossen. Das Platin, die Fermente, verschiedene thierische und pflanzliche Stoffe erzeugen Ozon aus Wasserstoffhyperoxyd. SCHÖNBEIN. — Der ausgepreßte Saft mancher Pilze, wie der von *Boletus luridus* und *Agaricus sanguineus*, enthält eine Substanz, welche durch Sauerstoffaufnahme an der Luft die weingeistige Tinctur dieser Pilze zu bläuen und andere oxydirbare Körper zu oxydiren vermag, worauf sie dann wieder Sauerstoff aufnimmt und ferner als Ueberträger desselben wirkt. Durch Erhitzen verliert sie diese Eigenschaft. SCHÖNBEIN betrachtet dies als eine Umwandlung von gewöhnlichem Sauerstoff in Ozon. — Aehnliche Beobachtungen machte PHIPSON (*Compt. rend.* 43, 864. — *Chem. News* 8, 103) außer an Pilzen auch an den frischen Schnittflächen von Aepfeln, an stickstoffhaltigen Pflanzensäften. — Das ähnliche Vermögen des Terpentinöls und vieler anderer organischer Körper, den Sauerstoff der Luft auf andere Körper zu übertragen, betrachtete SCHÖNBEIN früher als auf Ozonbildung beruhend, schrieb es aber später einer Antozonbildung zu (s. Antozonide und Ozonide, S. 30 und 29). — VAN DER WILLIGEN (*Pogg.* 98, 511) beobachtete am positiven Ende eines in der Luft durch den elektrischen Strom weißglühenden Platindraths Ozongeruch; auch LE ROUX (*Compt. rend.* 50, 691) nahm hierbei Ozonbildung an; aber nach SAINT-EDME (*Compt. rend.* 52, 408) bildet sich dabei nicht Ozon, sondern eine höhere Oxydationsstufe des Stickstoffs. — Nach LOWE (*Lond. R. Soc. Proc.* 12, 518) bildet sich eine Jodkaliumstärke bläuende Atmosphäre bei Zersetzung kohlensaurer Salze durch Essigsäure und Schwefelsäure; nach RAMON DE LUNA (*Ann. Chim. Phys.* [3] 68, 182) bildet sich Ozon beim Mischen von Schwefelsäure mit Wasser oder mit festem Aetzkali, überhaupt bei jeder bei Luftzutritt stattfindenden chemischen Reaction; aber nach HOUZEAU ist unter den angegebenen Bedingungen kein Ozon zu finden. — Nach SCOUTETTEN (*Compt. rend.* 42, 941; 43, 93; 43, 216), BRAME (*Instit.* 1856, 282), LUCA (*Compt. rend.* 43, 865), KOSMANN (*Compt. rend.* 55, 731), POEY (*Compt. rend.* 57, 344) ist der von Pflanzen ausgeschiedene Sauerstoff ozonhaltig; nach Letzterem wird das Jodkaliumstärkepapier nur von im Freien wachsenden Pflanzen gebläut, nicht in abgeschlossenen Gefäßen, auch im Sonnenlichte nicht. LUCA schließt auf Ozonbildung aus dem Salpetersäuregehalt der Luft eines Raumes, in dem viele Pflanzen wuchsen, und der Abwesenheit von Salpetersäure bei Abwesenheit von Pflanzen. — Nach CLOEZ (*Compt. rend.* 43, 38; 43, 762; *Bull. soc. chim.* [2] 3, 86) ist der von Pflanzen entwickelte Sauerstoff nicht ozonhaltig; nach MULDER (*Scheik. Onderz.* 3, 160) bläut derselbe Jodkaliumstärkepapier nur dann, wenn dieses zugleich vom Lichte getroffen wird; nach HUIZINGA kann er nicht ozonhaltig sein, da Thalliumoxydulpapier zwischen den Blättern einer üppig wachsenden Pflanze schwächer gebräunt wurde als im Freien, wahrscheinlich wegen des schwächeren Luftwechsels.

Eigenschaften. Farbloses Gas von eigenthümlichem Geruch, der bei größerer Concentration chlorähnlich ist, etwas an Untersalpetersäure erinnert und bei Verdünnung den sogenannten elektrischen Geruch ausmacht. Luft mit $^1/_{500000}$ Ozon riecht noch deutlich danach. SCHÖNBEIN. Das aus Bariumhyperoxyd und Vitriolöl erhaltene Gas riecht stark, schmeckt nach Hummern, HOUZEAU, riecht ozonähnlich, aber ekelerregend. SCHÖNBEIN. — Ozon

erschwert das Athmen, bewirkt vorübergehende Engbrüstigkeit, reizt und entzündet die Schleimhäute, tödtet kleinere Thiere. SCHÖNBEIN. — Sein spec. Gew. ist wahrscheinlich das anderthalbfache des gewöhnlichen Sauerstoffs, also 1,658 (I, 2, 32). SORET. — Es besitzt ein außerordentlich großes Absorptions- und entsprechendes Ausstrahlungsvermögen für Wärme. Unter starker Abkühlung elektrolytisch entwickeltes Sauerstoffgas zeigte, obgleich es jedenfalls nur eine sehr geringe Menge Ozon enthielt, die 136-fache Absorption für dunkle Wärmestrahlen, wie gewöhnliches Sauerstoffgas oder Luft. TYNDALL (*On heat etc.*, London 1863, 333). — In ozonhaltiges Gas eingetauchte Gold- oder Platin-, in geringerem Grade auch Kupfer-Platten werden negativ elektrisch gegen andere Platten von demselben Metall, wenn man sie mit dem Galvanometer verbunden in eine wässrige Flüssigkeit taucht. Sie behalten diesen Zustand in der Luft mehrere Stunden, verlieren ihn aber in Wasserstoff in wenigen Secunden und werden später positiv. Das aus Bariumhyperoxyd erhaltene Gas polarisirt Platin ebenfalls negativ, gegen in anderes Ozon getauchtes Platin aber positiv. SCHÖNBEIN. — Ozon läßt sich durch eine Kältemischung aus fester Kohlensäure und Aether bei gewöhnlichem Druck, ANDREWS u. TAIT, durch eine Kälte von — 40° bei 3½ Atmosphären-Druck, v. BABO, nicht zur Flüssigkeit verdichten. — Ozonisirter Sauerstoff wandelt sich allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur in gewöhnlichen um. ANDREWS u. TAIT. Er hält sich über Schwefelsäure Wochen lang unverändert. v. BABO.

Durch *Erhitzen* auf 300 bis 400° werden die abweichenden Eigenschaften der ozonisirten Luft zerstört. MARIGNAC. — Bei der Zerstörung des elektrolytischen Ozons durch Hitze bildet sich Wasser, auch wenn das Ozon zur Vermeidung der Beimischung von Wasserstoffgas aus einer angesäuerten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd entwickelt war. WILLIAMSON (*Ann. Pharm.* 54, 127). — Es bildet sich dabei so viel Wasser, wie der Zusammensetzung H^2O^3 entsprechen würde. BAUMERT (*Pogg.* 89, 38. — 99, 88). — Mittelst Phosphor dargestelltes Ozon giebt beim Zerstören durch Hitze kein Wasser. SCHÖNBEIN. — Auch elektrolytisch dargestelltes nicht, eben so wenig wie durch Elektricität ozonisirter trockner Sauerstoff. Das auf verschiedene Art bereitete Ozon setzt sich bei 237° in gewöhnlichen Sauerstoff um, ANDREWS, ANDREWS u. TAIT, das durch elektrische Funken dargestellte bei 200°, BAUMERT. — Das aus übermangansaurem Kali bereitete Ozon wird durch Erhitzen auf 150° zerstört. SCHÖNBEIN. — Elektrolytisch dargestelltes Ozon giebt beim Erhitzen nur dann Wasser, wenn, wie bei BAUMERT, eine Beimengung von Wasserstoff nicht ausgeschlossen war, nicht, wenn bei der Darstellung die Anode in Kupfervitriollösung eintauchte. SORET. — Bei der Umwandlung durch Erhitzen dehnt sich das ozonhaltige Gas seinem Ozongehalt entsprechend aus; war es durch Elektrisiren von trocknem Sauerstoff bereitet, so nimmt es genau das ursprüngliche Volumen wieder ein, welches es vor der bei der Ozonisation stattfindenden Zusammenziehung besaß. ANDREWS u. TAIT; v. BABO u. CLAUS; SORET. — Das aus Bariumhyperoxyd dargestellte Ozon wird durch Sonnenlicht und durch Erhitzen auf 75° in gewöhnlichen Sauerstoff umgewandelt. HOUZEAU. — Platinschwamm zerstört das Ozon. WILLIAMSON. — Die Oxyde der edlen Metalle, die Hyperoxyde von Mangan, Blei, Kobalt, Nickel u. s. w., Eisenoxyd, Kupferoxyd zerstören das Ozon, ohne Veränderung zu erleiden. SCHÖNBEIN.

Manganhyperoxyd und Kupferoxyd verwandeln das Ozon, anscheinend in unbegrenzter Menge, in gewöhnlichen Sauerstoff unter Herstellung nahezu des ursprünglichen Volums und ohne ihr Gewicht merklich dabei zu ändern. ANDREWS u. TAIT. — Aetzkali wirkt ähnlich. SORET. — Durch Schütteln mit Wasser oder mit Kalk- oder Barytwasser wird das Ozon zerstört. ANDREWS. In Berührung mit Wasser zersetzt sich das Ozon langsam. ANDREWS u. TAIT. Wasser in Berührung mit Ozon nimmt dessen Eigenschaften an. WILLIAMSON. MEISSNER (*Unters. über d. Sauerst.*, Hannover 1863; *J. B.* 1863, 126). — Kalkwasser giebt mit Ozon unter Zerstörung des Geruchs einen körnigen Niederschlag; die Flüssigkeit mit dem Niederschlage bläut nicht Jodkaliumstärke, thut dies aber auf Zusatz von Säure; der Ozongeruch wird dadurch nicht wiederhergestellt. WILLIAMSON. Wasser und Barytwasser verändern das Ozon nicht. MARIGNAC. — Bei der Umwandlung in gewöhnlichen Sauerstoff entwickelt 1 Gr. Ozon 355,5 Wärmeeinheiten. HOLLMANN (*Arch. neerland. des sciences ex. et nat.* 3, 260; *J. B.* 1868, 136).

Das Ozon ist eins der kräftigsten Oxydationsmittel. Es scheint, daß zu seiner Wirksamkeit die Gegenwart von Wasser immer oder in den meisten Fällen erforderlich ist. Vollkommen trocknes Ozon oxydirt nicht trocknes Zink, Kupfer, Silber, MARIGNAC, zersetzt nicht trocknes Jodkalium, v. BABO, verändert nicht die leichtest oxydirbaren organischen und unorganischen Stoffe, wie Schwefelmetalle, Jodmetalle, Schwefelwasserstoff und schweflige Säure, Manganoxydul- und Bleioxydsalze, Blutlaugensalz, organische Säuren und Farbstoffe; Thallium, Blei, Silber, Arsen bleiben darin glänzend. SCHÖNBEIN. Arsen wird auch von völlig trocknem Ozon oxydirt. Silber verändert darin sein Ansehen, ohne merklich an Gewicht zuzunehmen; Quecksilber verliert seine Beweglichkeit und bildet an den Glaswänden spiegelnde Schichten; bei beiden Metallen ändert der ozonhaltige Sauerstoff anfangs sein Volumen nicht; später dehnt er sich um $^3/_4$ bis $^4/_5$ der bei der Ozonisation erlittenen Contraction aus. Andere Metalle üben keinen Einfluß. ANDREWS u. TAIT. Quecksilber bildet in trocknem ozonhaltigen Sauerstoff Oxyd. v. BABO u. CLAUS. — Ozonhaltiger Sauerstoff erleidet bei der Einwirkung auf oxydirbare Körper keine Volumveränderung; das Ozon wird also nicht als Ganzes aufgenommen, sondern giebt nur einen Theil der Atome ab, aus denen es besteht, während der andere Theil eine dem zersetzten Ozon an Volum gleiche Menge gewöhnlichen Sauerstoff bildet; SORET; v. BABO u. CLAUS; der dabei zur Oxydation verwandte Theil beträgt $^1/_3$ vom Gewicht des Ozons. SORET. — Ozon wirkt nicht auf freien Wasserstoff, bildet mit Wasser nicht Wasserstoffhyperoxyd, sondern zersetzt sich im Gegentheil mit Wasserstoffhyperoxyd zu gewöhnlichem Sauerstoff und Wasser. SCHÖNBEIN. Stickstofffreier ozonhaltiger Sauerstoff bildet mit stickstofffreiem, reinem Wasser allerdings kein Wasserstoffhyperoxyd; aber bei Gegenwart von Stickstoff oder irgend einer oxydirbaren Substanz bildet er durch Uebertragung der Oxydation stets Wasserstoffhyperoxyd mit dem bei der Oxydation gegenwärtigen Wasser. v. BABO. — Kohle entfernt aus ozonhaltigem Sauerstoff das Ozon durch Absorption oder Zerstörung ohne merkliche Kohlensäurebildung. SCHÖNBEIN. (Nach anderer Angabe SCHÖNBEIN's bildet sich dabei Kohlensäure.) Schwefel und Selen bleiben darin unverändert; schweflige Säure wird zu Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff zu Wasser und Schwefel oxydirt. — Phosphor wird unter Lichtentwicklung zu phosphoriger, dann zu Phosphorsäure oxydirt, eben so amorpher Phosphor, jedoch ohne Leuchten. SCHÖNBEIN. — Nicht selbst entzündliches Phosphorwasserstoffgas wird (unter Entzündung, HOUZEAU) zu Wasser

und phosphoriger Säure oxydirt. SCHÖNBEIN. — Mit Chlor-, Brom-, Jodwasserstoff bildet es Wasser und Chlor, Brom oder Jod. — Stickstoff wird zu salpetriger und Salpetersäure, Ammoniak zu salpetrigsaurem und salpetersaurem Ammoniak, salpetrige Säure zu Salpetersäure oxydirt. SCHÖNBEIN. — Alle Metalle, mit Ausnahme von Gold und Platin (und einigen Platinmetallen), werden durch Ozon oxydirt, in der Regel zur höchsten Oxydationsstufe. — Schwefelmetalle werden meistens in schwefelsaure Salze verwandelt. Aus den meisten Jodmetallen wird Jod ausgeschieden. SCHÖNBEIN. Durch Ozon zuerst gebräunte Jodkaliumlösung wird nach vollendeter Zersetzung durch mehr Ozon in Folge der Bildung von jodsaurem Kali wieder weiß. MARIGNAC. — Ozon bildet mit Jodkaliumlösung freies Jod, Kaliumhyperoxyd, jodsaures Kali und Wasserstoffhyperoxyd. v. BABO. — Die Oxydulsalze von Zinn, Eisen, Mangan, Blei werden zu Oxyden oder Hyperoxyden, Bleiessig zu Bleizucker und Bleihyperoxyd, gelbes Blutlaugensalz zu rothem umgewandelt. Mit Bleihyperoxyd gefärbtes Papier wird entfärbt. SCHÖNBEIN. — Die meisten organischen Substanzen werden stark oxydirt, Indigo [durch Umwandlung des Indigblaus in Isatin, ERDMANN (*J. pr. Chem.* 71, 209)] und andere Farbstoffe entfärbt, Guajaktinctur gebläut, dann zersetzt, Aethylen zuerst in eine oxydirend wirkende Verbindung, dann in Ameisensäure und andere Körper umgewandelt; Pyrogallussäure, Gallussäure, Gerbsäure, feucht oder trocken, werden zuerst gebräunt, dann vollständig verbrannt. SCHÖNBEIN. — Blut wird durch Ozon zur farblosen Flüssigkeit oxydirt, die wenig organische Stoffe und kein Eiweiß mehr enthält. HIS (*Virch. Arch.* 10, 483). — Ueber Einwirkung auf verschiedene organische Stoffe s. auch GORUP-BESANEZ (*Ann. Pharm.* 110, 86; 118, 232; 125, 207; *J. B.* 1858, 63; 1861, 103; 1863, 141 und die betreffenden Stoffe in der organ. Chemie dieses Handbuchs).

Verbindungen. In Wasser ist Ozon nicht merklich löslich. SCHÖNBEIN. Es ertheilt dem Wasser seinen Geruch und die Fähigkeit, Jodkaliumstärke und den weißen Niederschlag von Blutlaugensalz mit Eisenoxydulsalzen zu bläuen. WILLIAMSON. Durch Digeriren von ozonhaltiger Luft, die, wenn sie durch Phosphor ozonisirt war, vorher so oft mit Wasser geschüttelt wird, bis dieses keine Säuren des Phosphors mehr aufnimmt, mit wenig Wasser erhält man *Ozonwasser*; dasselbe hemmt die oxydirenden Wirkungen des Wasserstoffhyperoxyds, der salpetrigen Säure und der Jodsäure auf Jodkalium und wandelt Jod in Jodwasserstoff um. MEISSNER. — Mit Jod, Brom, Chlor scheint das Ozon nichtsaure Verbindungen von großem Bleichvermögen zu bilden. Die Verbindung mit Jod ist in der Kälte fest, gelblich weiß, krystallisch, verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in chlorjodähnlich riechenden, zu Thränen reizenden Dämpfen, zerfällt mit Wasser in Jod und Jodsäure, scheidet mit leicht oxydirbaren Körpern Jod ab. SCHÖNBEIN. — Trockner ozonhaltiger Sauerstoff bildet mit Jod einen graugelben Körper unter geringer Volumverminderung, die weniger als 1/30 von der ursprünglich bei der Ozonisation eingetretenen beträgt. ANDREWS u. TAIT. — Terpentinöl und Zimmtöl absorbiren aus ozonhaltigem Sauerstoff nur das Ozon, und zwar als Ganzes, ohne, wie andere Körper, Sauerstoff daraus abzuscheiden. SORET. — WOLFFENSTEIN (*Pogg.* 139, 326) führt hiergegen an, daß Terpentinöl auch gewöhnlichen Sauerstoff absorbire. [Da er aber die Einwirkung im Sonnenlichte vor sich gehen ließ, also nur bereits Bekanntes bestätigt (I, 2, 30), so widerspricht dies nicht nothwendig der Angabe SORET's.]

Ozonide. Nach Schönbein zeigen eine Anzahl Hyperoxyde, deren Typus das Bleihyperoxyd ist, in ihren Wirkungen auf andere Körper eine große Aehnlichkeit mit dem Ozon, so daß sie als Verbindungen eines niederen Oxydes mit Ozon zu betrachten sind. Die Ozonide sind besonders dadurch kenntlich, daß sie mit Salzsäure Chlor bilden, daß sie nicht mit irgend einer wasserhaltigen Säure Wasserstoffhyperoxyd bilden, daß sie unter Reduction zu niederen Oxyden mit Wasserstoffhyperoxyd Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff bilden und daß sie Guajaktinctur sogleich bläuen. Ferner zersetzen sie Jodkalium, oxydiren salpetrige und schweflige Säure, Zinn, Blei, Arsen und andere Metalle, arsenige Säure zur höchsten Oxydationsstufe, Manganoxydulsalze zu Hyperoxyd und dieses zu Uebermangansäure, Eisen- und Zinnoxydulsalze zu Oxyd, gelbes Blutlaugensalz zu rothem, bläuen den weißen Niederschlag aus Blutlaugensalz und Eisenvitriol und durch Schwefelwasserstoff entfärbte Indiglösung, röthen Brasilin und Hämatoxylin, bräunen Anilin, Pyrogallussäure, Gallussäure, Gerbsäure. Zu diesen Ozoniden gehören die Hyperoxyde von Mangan, Blei, Nickel, Kobalt, Wismuth, Silber, sowie Kupferoxyd, Eisenoxyd, Uebermangan-, Chrom-, Vanadsäure, die Sauerstoffsäuren der Salzbilder, auch Chlor, Brom, Jod, welche Schönbein als sauerstoffhaltige Körper betrachtet. Von organischen Körpern verwandeln sich unter Einfluß von Sonnenlicht und Luft in Ozonide: Guajaktinctur, Chinon, Cyanin (Chinolinblau), Acetylaldehyd, Amylaldehyd, Bittermandelöl; die Verbindung des Ozons mit ölbildendem Gase, die auch bei der langsamen Verbrennung des Aethers entstehen soll, ist ebenfalls ein Ozonid. Schönbein. — [Wahrscheinlich würde auch die S. 25 erwähnte Substanz einiger Pilze dahin gerechnet sein, wenn zur Zeit ihrer Entdeckung die Annahme der „Ozonide“ schon bestanden hätte.] — Manche Arten von menschlichem Eiter sind ozonhaltig. Klebs (*Bern. naturf. Ges. Verh.* 1868, 13).

Antozon. Positiv-activer Sauerstoff. Atmizon. — Nach Schönbein existirt außer dem Ozon, welches Er als negativ-activen Sauerstoff betrachtet, auch noch ein positiv-activer Sauerstoff, das Antozon. Er nahm dasselbe früher nur in Verbindungen, Antozoniden, existirend an, betrachtete aber später das aus Bariumhyperoxyd durch Schwefelsäure entwickelte Gas als antozonhaltig. — Nach Meissner bildet sich bei jeder Art der Ozonbildung auch freies Antozon, während Schönbein nicht die Bildung von freiem Antozon, sondern in der Regel nur die eines Antozonides (Wasserstoffhyperoxyd) angenommen zu haben scheint; über den Vorgang bei der Ozonisirung des trocknen Sauerstoffs hat Er sich nicht ausgesprochen. Er führt als unterscheidende Merkmale für das Antozon folgende Reactionen an: 1. Antozon, aus Bariumhyperoxyd bereitet, bildet mit Wasser eine geringe Menge Wasserstoffhyperoxyd, was Ozon nicht thut. — 2. Antozon bräunt Manganoxydulsalze nicht. — 3. Es bildet aus Bleiessig kein Bleihyperoxyd. — 4. Es entfärbt durch Ozon gebräuntes Manganoxydul- und Bleiessigpapier, während Ozon dieselben unverändert läßt. — 5. Das Antozon reducirt Uebermangansäure zu Oxydul, Chromsäure in mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung zu Oxyd. — 6. Es bläut eine Mischung von Kaliumeisencyanid- und Eisenoxydsalzlösung. — 7. Antozon wirkt nicht oxydirend auf gelöste salpetrigsaure Salze. — 8. Antozon polarisirt das Platin zwar negativ, aber gegen Ozon positiv. — In anderen Eigenschaften, wie im Geruch, in der Fähigkeit Jodkaliumstärke zu bläuen u. s. w. sind Ozon und Antozon einander bis zur Verwechslung gleich. Schönbein.

Den meisten dieser Angaben stehen direct widersprechende anderer Forscher und zum Theil Schönbein's selbst gegenüber: Zu 1. Ozon bildet bei Gegenwart von Stickstoff oder anderen oxydirbaren Körpern ebenfalls Wasserstoffhyperoxyd. v. Babo. — Zu 2. Das aus Bariumhyperoxyd durch Schwefelsäure entwickelte Gas bräunt Manganoxydulsalze. Houzeau. — Zu 3. Es oxydirt Bleioxyd zu Mennige. Houzeau. — Mit Bleiessig bildet das „Antozonid“ Wasserstoffhyperoxyd anfangs etwas Bleihyperoxyd, welches es dann wieder reducirt. Schönbein (I, 2, 30 unten). Wasserstoffhyperoxyd bildet mit Bleioxyd Bleihyperoxyd. Struve (*Zeitschr. Chem.* 12, 274). — Zu 4. Mit Bleihyperoxyd gefärbtes Papier wird auch in stark ozonisirter Luft entfärbt. Schönbein (*J. pr. Chem.* 75, 88). — Zu 8. Antozon polarisirt das Platin nicht. Meissner.

Schönbein nimmt an, daß bei der Elektrolyse des Wassers ursprünglich aller Sauerstoff des letzteren als Ozon und Antozon ausgeschieden werde, die aber zum größten Theil zu gewöhnlichem Sauerstoff sich ausgleichen, so daß man fast nur diesen und nur wenig Wasserstoffhyperoxyd und Ozon erhalte. — Nach Meissner wird dagegen, wenigstens bei völliger Trockenheit der Gase, die Haltbarkeit des für

sich sehr unbeständigen Antozons durch die Gegenwart des Ozons erhöht. Aus einem Gemenge von Antozon und Ozon kann nach Ihm letzteres durch Jodkalium oder alkalische Pyrogallussäurelösung entfernt werden, da Er im Gegensatz zu Schönbein annimmt, daß Antozon auf diese nicht wirke. Er betrachtet ebenfalls Antozon als identisch mit dem durch Vitriolöl aus Bariumhyperoxyd entwickelten Gase, nur daß es nicht wie letzteres Jodkalium zersetze und nicht rieche; doch soll dieses seinen Geruch durch Nebelbildung in feuchter Luft auch einbüßen. Ozon vermag nach Ihm den Stickstoff nicht zu oxydiren, Antozon allein wahrscheinlich auch nicht, wohl aber beide zusammen bei Gegenwart von Feuchtigkeit und Abwesenheit anderer oxydirbarer Körper. Als besondere Eigenthümlichkeit schreibt Er dem Antozon die Fähigkeit zu, mit Wasser Nebel zu bilden; wird diesen Nebeln durch trocknende Substanzen das Wasser entzogen, so kann das getrocknete Antozon beim Durchleiten durch Wasser wieder Nebel bilden. Ozonisirte Luft bildet dieselben am besten, ozonisirter Sauerstoff erst nach Entfernung des Ozons. — Nach v. Babo, welcher Antozon niemals wahrnehmen konnte, entstehen diese Nebel stets, wenn trocknes Ozon auf irgend eine Weise in Gegenwart von Wasser zerstört wird; sie enthalten dann nachweislich meistens Wasserstoffhyperoxyd und zeigen daher die dem Antozon oder Atmizon zugeschriebenen Eigenschaften. Aber nicht alle Nebel, die bei Ozonzerstörung auftreten, sind Wasserstoffhyperoxyd; sie können auch durch Salpetersäure, eine Jodverbindung u. s. w. hervorgebracht sein; in den bei Behandlung des Bariumhyperoxyds mit Schwefelsäure auftretenden Nebeln findet man spectroskopisch Baryt. v. Babo.

Antozonide sind nach Schönbein diejenigen Hyperoxyde, welche nie unter irgend welchen Umständen mit Salzsäure oder irgend einem salzsauren Salze Chlor entwickeln, Wasserstoffhyperoxyd nicht zersetzen, Guajaktinctur nicht bläuen, sondern die durch Ozon und Ozonide gebläute entfärben: Wasserstoffhyperoxyd, die Hyperoxyde der Alkalien und Erdalkalien, ferner eine große Zahl organischer Körper, und zwar 1. solche, welche mit dem Sauerstoff im Sonnenlicht auch ohne Gegenwart von Wasser Wasserstoffhyperoxyd bilden: Aether, Holzgeist, Weingeist, Amylalkohol, Aceton; 2. solche, die mit Wasser, besonders im Sonnenlichte, Wasserstoffhyperoxyd bilden: alle flüssigen Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise die Camphene, Bittermandelöl, Zimmtöl und andere sauerstoffhaltige Oele, Oelsäure, Leberthran, Crotonöl. Fichtenharz, Mastix, Sandarac, Bernstein, Dammar, Copal und andere Harze enthalten Antozon. Die Antozonide zersetzen Jodkalium, oxydiren Eisenoxydulsalze zu Oxydsalzen, Schwefelmetalle zu schwefelsauren Salzen, entfärben Indiglösung, oxydiren Arsen zu Arsensäure, aber nicht Antimon. Schönbein. Terpentinöl, welches an der Luft Sauerstoff aufgenommen hat, oder mit Terpentinöldämpfen erfüllte Luft, oxydirt schweflige Säure zu Schwefelsäure, Manganoxydulhydrat und Bleioxyd zu Hyperoxyd, Zinn und Eisenoxydulhydrat zu Oxyd; ähnlich wirken auch andere der bereits angeführten Körper. Kuhlmann. Terpentinöl erlangt an der Luft, auch ohne Einwirkung des Sonnenlichtes oxydirende Eigenschaften, entfärbt Indiglösung, oxydirt pyrogallussaures Kali, Zucker bei Gegenwart von Kalkhydrat zu Oxalsäure, Quecksilber anscheinend zu Oxydul. Es enthält den Sauerstoff in dreierlei Form: blos absorbirt, etwa 1/5 Maß, activ, wahrscheinlich in Form einer wenig festen Verbindung, 1/2 Maß [bis 5,1 Proc. seines Gewichts, Schönbein], und nicht mehr wirksam, als Harz. Eine Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon ist unerwiesen und nicht erforderlich zur Erklärung der Erscheinungen. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [3] 58, 426). Auch Houzeau nimmt im Terpentinöl, welches nach Ihm das 16-fache Maß Sauerstoff verschlucken kann, ohne gesättigt zu sein, nicht Ozon an, sondern eine leicht zersetzbare Sauerstoffverbindung. — Wenn das sogenannte ozonisirte Terpentinöl Ozon absorbirt enthielte, so müßte es, da bei den Oxydationen durch Ozon ein diesem gleiches Volum gewöhnlicher Sauerstoff zurückbleibt, bei der Einwirkung auf Jodkalium entweder Sauerstoffgasbläschen entwickeln oder nachher Sauerstoffgas gelöst enthalten, welches sich durch Behandlung mit Wasserstoffgas austreiben und nachweisen ließe. Beides scheint (nach noch nicht völlig zu Ende geführten Versuchen) nicht der Fall und daher der wirksame Sauerstoff des Terpentinöls kein Ozon zu sein. Wolffenstein (*Pogg.* 139, 320). — Wasserstoffhyperoxyd und antozonisirtes Terpentinöl bilden mit Bleiessig Bleihyperoyd, ersteres aus Manganoxydulhydrat Manganhyperoxyd, obgleich diese Ozonide sind; mit einem Ueberschuß des Antozonids zersetzen sie sich wieder. Die Ausscheidung von Jod aus Jodkalium, Entfärbung von

Indigolösung, Bläuung von Guajaktinctur [vgl. I, 2, 30], welche sie für sich allein nur langsam bewirken, geht auf Zusatz von Eisenoxydulsalzen, Blutkörperchen oder Malzauszug rasch vor sich. Ebenso wirkt Zusatz von Platinmohr oder wenig Bleiessig. Die Wirkung der Blutkörperchen, wasserstoffhyperoxydhaltige Guajaktinctur zu bläuen, kommt auch vielen anderen stickstoffhaltigen thierischen und pflanzlichen Substanzen zu, wie Speichel, Schleim der Schleimhäute, Kleber, Diastase, Emulsin, Myrosin. — Diese, sowie zahlreiche andere Ausnahmen und Widersprüche gegen die Regel sind nach SCHÖNBEIN dahin zu erklären, daß der positive Sauerstoff der Antozonide durch jene Substanzen in negativen umgewandelt wird und als solcher dann oxydirend wirkt. Nimmt man nur solche Umwandlungen an, so finden von der Regel, daß zur Oxydation desselben Körpers immer dieselbe Art Sauerstoff erforderlich sei, keine Ausnahme statt. SCHÖNBEIN.

Natur des Ozons. SCHÖNBEIN nahm anfangs an, das Ozon sei entweder eine höhere Oxydationsstufe des Wasserstoffs als das Wasserstoffhyperoxyd, oder ein einfacher Stoff, der, vielleicht mit Wasserstoff verbunden, dem Wasser und dem Wasserdampfe der Luft beigemengt sei; er betonte dabei, wie auch später stets, die Aehnlichkeit mit Chlor und Brom. DE LA RIVE hatte die Vermuthung ausgesprochen, daß der Geruch des Ozons von Metalloxydtheilchen der Anode oder des Conductors herstamme. SCHÖNBEIN widerlegte dies und nahm darauf an, das Ozon sei ein Bestandtheil des Stickstoffs. FISCHER zeigte, daß dies nicht der Fall sei und daß man durch Elektricität und durch langsame Verbrennung von Phosphor aus reinem Sauerstoff Ozon erhalten könne; er hielt dasselbe übrigens je nach den verschiedenen Bildungsweisen für verschieden. DELARIVE u. MARIGNAC sprachen sodann die Ansicht aus, daß das Ozon, welches sie ebenfalls durch Elektrisirung des reinen Sauerstoffs erhalten hatten, elektrisch modificirter Sauerstoff sei. SCHÖNBEIN dagegen hielt noch längere Zeit seine inzwischen wieder aufgenommene Ansicht fest, es sei eine besondere Oxydationsstufe des Wasserstoffs; später betrachtete Er es ebenfalls als allotropischen oder erregten Sauerstoff. Daß wenigstens elektrisch dargestelltes Ozon nur eine Modification des Sauerstoffs sei, wurde auch durch FREMY u. BECQUEREL nachgewiesen, indem sie reinen Sauerstoff durch Elektricität unter gleichzeitiger Absorption des gebildeten Ozons vollständig in letzteres umwandelten. — Aus ähnlichen Versuchen wie die, welche früher schon WILLIAMSON veranlaßt hatten, das elektrolytisch entwickelte Ozon für Wasserstoffhyperoxyd zu halten, folgerte BAUMERT, daß das elektrolytische Ozon ein höheres Wasserstoffhyperoxyd HO^3 (= H^2O^3) sei und daß das aus trocknem Sauerstoff durch Elektricität bereitete Ozon seinen Geruch wahrscheinlich der Bildung dieser Verbindung aus der Feuchtigkeit der Luft verdanke. ANDREWS widerlegte dies indessen und zeigte, daß durch die verschiedenen Bereitungsweisen das gleiche Ozon erhalten werde, was SORET später bestätigte, indem er zugleich nachwies, daß BAUMERT's Resultate durch die gleich anfangs von MARIGNAC vermuthete Fehlerquelle (Beimischung von Wasserstoffgas) veranlaßt seien. — ANDREWS u. TAIT machten die Beobachtung, daß der Sauerstoff bei der Ozonisirung sein Volumen vermindere und schrieben dem Ozon anfangs das 4-fache spec. Gew. des Sauerstoffs zu; aus einer geringen Volumverminderung, die sie bei Einwirkung von Jod und Jodkalium beobachtet hatten (entgegen der früheren Angabe, daß keine Volumänderung stattfinde), glaubten sie später schließen zu müssen, daß entweder das spec. Gew. das 60-fache von dem des Sauerstoffs betrage, oder daß, was Ihnen wahrscheinlicher schien, der Sauerstoff ein zusammengesetztes Gas sei. SORET und v. BABO u. CLAUS zeigten endlich, daß bei der Einwirkung des Ozons auf oxydirbare Körper gar keine Volumänderung stattfinde (I, 2, 27) und daß man daher annehmen müsse, es bestehe aus mehreren Atomen Sauerstoff, zu einem Molekül vereinigt. Dasselbe hatte TYNDALL bereits früher aus dem Absorptionsvermögen des Ozons für strahlende Wärme geschlossen, welche viel größer ist, als die irgend eines elementaren Gases. DELARIVE (*Traité d'électricité* 2, 417. — *N. Arch. ph. nat.* 19, 294) und später CLAUSIUS (*Pogg.* 103, 644; *J. B.* 1858, 61) hatten die Hypothese aufgestellt, der gewöhnliche Sauerstoff bilde Moleküle von je zwei Atomen, das Ozon dagegen bestehe aus einzelnen Sauerstoffatomen, während WELTZIEN die entgegengesetzte Annahme machte. CLAUSIUS modificirte jetzt seine Ansicht dahin, das Molekül des gewöhnlichen Sauerstoffs bestehe aus gepaarten Atomen, und das des Ozons werde daraus durch Hinzutreten von einem oder mehreren ungepaarten Atomen gebildet, die in letzterem Falle so gelagert seien, daß sie nicht mit einander in Berührung ständen. — SORET fand seine früher

schon ausgesprochene Vermuthung, es existire zwischen den Molekülen des Sauerstoffs und Ozons das einfache Verhältniß, daß erstere aus 2, letztere aus 3 Atomen beständen und daß daher auch das spec. Gew. des Ozons das anderthalbfache des Sauerstoffs sei, annähernd bestätigt durch Versuche über die durch Terpentinöl und Zimmtöl, welche nach Ihm das Ozon völlig absorbiren, bewirkte Volumverminderung des ozonhaltigen Sauerstoffs und sicherer durch eine Untersuchung über das aus der Diffusionsgeschwindigkeit des ozonhaltigen im Vergleich zu chlorhaltigem Sauerstoff berechnete spec. Gew. des Ozons. Letztere ergab unter der Voraussetzung, das Volum des Ozons betrage das Doppelte von dem, welches der durch Jodkalium absorbirbare Sauerstoff in Gasform einnehmen würde, die Diffusionsgeschwindigkeit des Chlors zu 0,8382 von der des Ozons, wenig abweichend von $\frac{\sqrt{1{,}658}}{\sqrt{2{,}44}} = 0{,}8243$; das Ozon hat demnach wahrscheinlich das anderthalbfache spec. Gew. des Sauerstoffs = 1,658 und besteht aus 3 Atomen Sauerstoff, wenn der gewöhnliche Sauerstoff aus zweien besteht.

Ausgehend von der Schwierigkeit oder Unmöglichkeit, ein völlig stickstofffreies Gas darzustellen, hat Dubrunfaut (*Compt. rend.* 69, 1245; 70, 159) die ältere Ansicht wieder aufgenommen, daß die dem Ozon zugeschriebenen Reactionen von einem Gehalt des Sauerstoffs an Oxydationsstufen des Stickstoffs herrühren. Er glaubt auf diese Weise alle Erscheinungen erklären zu können, scheint dabei aber die meisten nach 1861 veröffentlichten Untersuchungen nicht berücksichtigt zu haben.

Nachdem Schönbein schon früher die Ansicht ausgesprochen hatte, alle oder doch die meisten Oxydationen beruhten auf vorgängiger Ozonbildung, durch activirenden Einfluß der oxydirbaren oder anderer Körper bewirkt, erweiterte Er dieselbe 1858 dahin, daß Er zwei gegensätzliche allotropische Zustände des Sauerstoffs außer dem gewöhnlichen inactiven annahm: negativ-activen Sauerstoff oder Ozon und positiv-activen oder Antozon. Bei jeder Oxydation oder Verbrennung findet nach Ihm zunächst eine Polarisation und Zerlegung des gewöhnlichen Sauerstoffs statt; der oxydirbare Körper verbindet sich mit dem Ganzen oder einem Theil des Ozons, während das Antozon mit Wasser oder einem wasserstoffhaltigen Körper Wasserstoffhyperoxyd oder mit einem Theil des sich oxydirenden Körpers ein sonstiges Antozonid bildet. Bei der Elektrolyse des Wassers wird aller Sauerstoff desselben als Ozon und Antozon ausgeschieden; aber der größte Theil derselben gleicht sich zu gewöhnlichem Sauerstoff aus, während nur eine geringe Menge Ozon frei auftritt und eine entsprechende Menge Antozon Wasserstoffhyperoxyd bildet, dessen Auftreten bei der Elektrolyse Meidinger (*Ann. Pharm.* 88, 57; *J. B.* 1853, 282) zuerst beobachtet hatte. Meissner trat dieser Auffassung vollständig bei und nahm auch das Vorhandensein freien Antozons im durch Elektricität oder durch Phosphor dargestellten ozonhaltigen Sauerstoff an. Es müßten hiernach immer gleiche Mengen Ozon und Antozon sich bilden. Nach Schönbein findet dies in einigen Fällen statt; so wird z. B. bei der Oxydation von Bleiamalgam durch Luft und schwefelsäurehaltiges Wasser gleich viel Sauerstoff zur Bildung von Bleioxyd und Wasserstoffhyperoxyd verwandt, was Er als Beweis für vorgängige Bildung von gleichen Mengen Ozon und Antozon betrachtet. In vielen Fällen findet dies aber nachweislich nicht statt. Bei der Elektrolyse des Wassers wächst nach C. Hoffmann (*Pogg.* 132, 607; *J. B.* 1867, 130) mit dem Gehalt an Schwefelsäure die Menge des gebildeten Wasserstoffhyperoxydes weit stärker als die des Ozons; während reines Wasser nur Spuren Ozon und kein Wasserstoffhyperoxyd, eine Mischung von 1 Maß Vitriolöl und 20 Maß Wasser etwa gleiche Mengen von beiden liefert, verhält sich bei einer Mischung von 1 Maß Säure und 3 Maß Wasser der wirksame Sauerstoff im Ozon zu dem im Wasserstoffhyperoxyd wie 0,28 : 6. — v. Babo und v. Babo u. Claus fanden bei der Ozonisation reinen Sauerstoffs durch Elektricität niemals eine Andeutung von einem wie Antozon sich verhaltenden Körper. Bei Gegenwart von Chromsäure in der Ozonisationsröhre, welche nach den Ansichten Schönbein's und Meissner's auf das Antozon wirken und es dadurch verhindern müßte, sich mit dem gebildeten Ozon zu gewöhnlichem Sauerstoff auszugleichen, fand keine Beschleunigung oder Verstärkung der Ozonisation statt. v. Babo u. Claus. — Nach Behandlung von ozonisirtem Sauerstoff mit Jodkalium, welches nach Meissner demselben nur Ozon entzieht und das Antozon zurückläßt, zeigte derselbe beim Erhitzen keine Volumänderung, verhielt sich also wie gewöhnlicher Sauerstoff. Soret.

Die Annahme von sogenannten Ozoniden und Antozoniden und eines entgegengesetzten Verhaltens des darin enthaltenen Sauerstoffs ist nur haltbar unter der Voraussetzung, daß Ozon und Antozon sich sehr leicht in einander verwandeln, da sehr häufig die als Ozonide betrachteten Verbindungen durch Antozonide, so wie diese durch jene gebildet werden. Auch ist die Annahme eines Antozons zur Erklärung der Vorgänge nicht erforderlich. Nach Brodie (*Pogg.* 121, 372; *J. B.* 1863, 315) beruht die Verschiedenheit der Eigenschaften, welche der Sauerstoff in seinen verschiedenen Verbindungen zeigt, nicht auf der Existenz wesentlich verschiedener Varietäten desselben, sondern darauf, daß sein Verhalten sich nach der Natur der Substanzen ändert, mit denen er verbunden ist und auf die er wirkt. So ist Acetylhyperoxyd dem Wasserstoffhyperoxyd analog, wandelt wie dieses Baryt in Bariumhyperoxyd, Ferrocyankalium in Ferridcyankalium um, oxydirt Manganoxydulhydrat, scheidet aus Jodkalium Jod aus, reducirt aber nicht Chromsäure und Uebermangansäure in saurer Lösung. Benzoylhyperoxyd, welches mittelst Bariumhyperoxyd dargestellt wird, zersetzt Bariumhyperoxyd unter Sauerstoffentwicklung, wenn es in Wasser damit gemischt wird. — Nach Schönbein soll die wesentlichste Eigenschaft der Antozonide die sein, daß sie unter keiner Bedingung mit Salzsäure Chlor entwickeln, sondern Wasserstoffhyperoxyd bilden. Aber Bariumhyperoxyd giebt mit sehr concentrirter Salzsäure Chlor, mit verdünnter Wasserstoffhyperoxyd. Brodie (*Lond. R. Soc. Proc.* 11, 442; *J. B.* 1861, 105). Auch Weltzien erhielt daraus bei Anwendung trockner Salzsäure Chlor. Er sucht die verschiedene Wirkung der Hyperoxyde durch Annahme einer verschiedenen Constitution derselben zu erklären, indem Er z. B. Manganhyperoxyd als mangansaures Manganoxydul betrachtet. — Nach Blomstrand (*Die Chemie der Jetztzeit*, Heidelberg 1869, 178) beruht die Verschiedenheit des Verhaltens von Manganhyperoxyd und Bariumhyperoxyd gegen Salzsäure wahrscheinlich darauf, daß das Mangan ein vieratomiges Chlorid zu bilden vermag, welches sich dann sogleich in zweiatomiges Chlorid und Chlor zersetzt, das Barium aber nicht, weshalb hier der Sauerstoff zur Bildung von Wasserstoffhyperoxyd verwendet wird. — Das Wasserstoffhyperoxyd kann oxydirend oder reducirend wirken, je nachdem in der Lösung des anderen Körpers die Bedingungen zur Bildung von Verbindungen einer niederen oder einer höheren Oxydationsstufe desselben oder überhaupt zum Bestehen der letzteren gegeben sind. So oxydirt es Chromoxyd zu Chromsäure in alkalischer, reducirt Chromsäure zu Oxyd und Mangansäure zu Oxydul in saurer Lösung, oxydirt Eisen-, Kupfer-, Quecksilberoxydul zu Oxyd in saurer Lösung, Brom- und Jodwasserstoff zu Brom oder Jod und Wasser, Chlorwasserstoff zu Chlor oder unterchloriger Säure und Wasser, Ferrocyanwasserstoff zu Ferridcyanwasserstoff, wandelt aber in alkalischer Lösung Ferridcyankalium in Ferrocyankalium, Jod in Jodwasserstoff um. Lenssen (*J. pr. Chem.* 81, 276; *J. B.* 1860, 67). — Die Annahme eines gegensätzlichen Zustandes des Sauerstoffs in verschiedenen Oxyden scheint daher nicht zulässig zu sein.

ZWEITES KAPITEL.

WASSERSTOFF.

Zusammensetzung des Wassers:

Scheele. *Crell. Ann.* 1785, 2, 229 u. 291.
Cavendish. *Crell. Ann.* 1785, 1, 324.
Watt. *Crell. Ann.* 1788, 1, 23 u. 36.
Meusnier u. Lavoisier. *Crell. Ann.* 1788, 1, 354, 441 u. 528.
Lavoisier. *System der antiphlogistischen Chemie, übers. von Hermbstädt* 123. — *Crell. Chem. J.* 3, 151 (Vermeintliche Verwandlung des Wassers in Erde).
Berzelius u. Dulong. *Ann. Chim. Phys.* 15, 386.
Dumas. *Compt. rend.* 14, 537.
Erdmann u. Marchand. *J. pr. Chem.* 26, 461.

Hydrat- u. Krystallwasser:

Berzelius. *Gilb.* 40, 246.
Graham. *Phil. Mag. J.* 6, 327; *Pogg.* 38, 123; *J. pr. Chem.* 5, 90. — *Ann. Pharm.* 29, 1. — *Lehrb.* 1, 334.
Fremy. *J. Pharm.* 11, 169; Ausz. *Ann. Pharm.* 64, 223.

Absorption der Gasarten durch Wasser:

Priestley. *Americ. Transact.* 5, 21; *Crell. Ann.* 1798, 1, 40; *Exp. and Obs. on* [illegible] 2, 263. — Cavendish. *Phil. Trans.* 56, 161. — Berger. *J. Phys.* 57, 5; *Gilb.* 20, 168. — Dalton. *Manchester Memoirs, Sec. Ser.* 1, 284; 5, 11; *N. S*[illegible] 1, 219; *Ann. Phil.* 7, 215; *Schw.* 17, 160. — W. Henry. *Phil. Trans.* 93, [illegible] u. 274; zum Theil *Gilb.* 20, 147. — v. Humboldt u. Gay-Lussac. *J. Phys.* 60, 129; *Gilb.* 20, 129. — Berthollet. *Ann. Chim.* 53, 239; *Gilb.* 20, [illegible] — de Marty. *Ann. Chim.* 61, 271; *Gilb.* 28, 417; *N. Gehl.* 4, 141. — Carradori. *Ann. di Stor. nat. di Pavia* 5, 12 u. 15; *Gilb.* 28, 413. — Theod. de Saussure. *Bibl. brit.*; *Gilb.* 47, 163. — Thomson. *Système de Chim.* [illegible] *p. Riffault sur la 5. éd.* 3, 61. — Graham. *Ann. Phil.* 28, 69. — Baumgartner *Zeitschr. Phys. Math.* 8, 9.
Bunsen. *Ann. Pharm.* 93, 1; *Chem. Centr.* 1855, 145; *J. B.* 1855, 278. — *Ann. Pharm.* 95, 1; *J. B.* 1855, 278. — *Gasom. Method.* Braunschweig 1857, [illegible]
Carius. *Ann. Pharm.* 94, 129; *Chem. Centr.* 1855, 433; *J. B.* 1855, 279.

Einschließung des Wasserstoffs durch Metalle und Permeabilität derselben:

Graham. *Phil. Mag.* [4] 32, 401, 503; *Pogg.* 129, 548; *Ann. Pharm. Suppl.* 5, [illegible] *J. B.* 1866, 43. — *Lond. R. Soc. Proc.* 15, 502; *J. B.* 1866, 1045. — *Lond. R. Soc. Proc.* 16, 422; *Ann. Pharm. Suppl.* 6, 284; *Pogg.* 134, [illegible] *J. B.* 1868, 138. — *Compt. rend.* 68, 1511; *Pogg.* 138, 49. — *Deutsche Ges.* 2, 42. — *Chem. Soc. J.* [2] 7, 419. — *Lond. R. Soc. Proc.* 17, 212 u. [illegible] *Ann. Pharm.* 150, 353 u. 152, 168.
Deville u. Troost. *Compt. rend.* 56, 977; *Ann. Pharm. Suppl.* 2, 387; *J. B.* 18[illegible] 23. — *Compt. rend.* 57, 894, 965; *J. pr. Chem.* 91, 72; *Chem. Centr.* 18[illegible] 292, 299; *J. B.* 1863, 26.

Deville. *Compt. rend.* 59, 102; *Anal. Zeitschr.* 3, 351; *J. B.* 1864, 89.
Cailletet. *Compt. rend.* 58, 327, 1057; *Anal. Zeitschr.* 3, 353; *J. B.* 1864, 90. — *Compt. rend.* 60, 344. — *Compt. rend.* 66, 847; *J. B.* 1868, 137.

Einleitung der Verbrennung durch Platin: s. die S. 2 angeführten Schriften.

Wasserstoffhyperoxyd:

Thénard. *Ann. Chim. Phys.* 8, 306. — 9, 51, 94, 314, 441. — 10, 114, 335. — 11, 85, 208. — 50, 80; zum Th. auch *Schw.* 24, 257; 65, 439. *N. Tr.* 3, 1, 60, 72, 80. — 3, 2, 373, 378. — 4, 2, 37, 40; *Gilb.* 64, 1; — vgl. auch Thénard. *Traité de Chim.* éd. 4. T. 2, 41.
Schönbein. *J. pr. Chem.* 75, 73, 99; *J. B.* 1858, 54, 56. — *J. pr. Chem.* 77, 129, 269 und 276. — 78, 63. — 79, 71. — *Pogg.* 109, 134. — *J. B.* 1859, 61. — *J. pr. Chem.* 81, 1 und 257; *J. B.* 1860, 104. — *J. pr. Chem.* 80, 257, 280; *J. B.* 1860, 66. — *Pogg.* 112, 445; *J. B.* 1861, 94. — *Anal. Zeitschr.* 1, 440. — *J. pr. Chem.* 86, 65. — *J. B.* 1862, 48 und 556. — *Ann. Pharm. Suppl.* 2, 211. — *J. pr. Chem.* 89, 14. — *J. B.* 1863, 143 und 156. — *J. pr. Chem.* 92, 150. — 93, 60; *J. B.* 1864, 127. — *J. pr. Chem.* 98, 257 und 280. — 99, 11; *J. B.* 1866, 102. — *J. pr. Chem.* 100, 469. — 102, 145; *J. B.* 1867, 132. — *J. pr. Chem.* 101, 321. — *N. Repert. Pharm.* 18, 364. — *Basl. Verhdlg.* 4, 401; *J. pr. Chem.* 105, 219; *J. B.* 1868, 145.

Hydrogen; in Legirungen mit Metallen: *Hydrogenium*, Graham.

Geschichte. Das Wasser galt lange als ein einfacher Stoff. Man glaubte einige Zeit, dasselbe könne durch wiederholte Destillation in eine Erde verwandelt werden, bis Lavoisier 1773 zeigte, daß die sich hierbei in den gläsernen Destillirgefäßen absetzende Erde vom Glase herrühre. — Daß beim Auflösen einiger Metalle in verdünnten Säuren sich brennbare Luft entwickele, war schon früher bekannt; Cavendish u. Watt zeigten 1781 zuerst, daß aus der bei der Verbrennung stattfindenden Verbindung der brennbaren Luft mit Sauerstoff Wasser entstehe; Lavoisier zerlegte hierauf das Wasser wieder in seine Bestandtheile. v. Humboldt u. Gay-Lussac zeigten, daß sich 1 Maß Sauerstoffgas genau mit 2 Maßen Wasserstoffgas zu Wasser vereinigt, während Lavoisier u. Meusnier das Verhältniß von 12 : 23, Fourcroy, Vauquelin u. Seguin das von 100 : 205 und Nicholson u. Carlisle das von 72 : 143 gefunden hatten. — Thénard entdeckte 1818 das Wasserstoffhyperoxyd.

Vorkommen. Im unverbundenen Zustande, gemischt mit anderen Gasen in den Gasausströmungen der Vulkane und Fumarolen, Bunsen (*Pogg.* 83, 197; *J. B.* 1852, 847), Acosta (*Compt. rend.* 36, 779; *J. B.* 1853, 896), Ch. Sainte-Claire Deville u. Leblanc (*Compt. rend.* 47, 317; *J. B.* 1858, 790), Ch. Sainte-Claire Deville, Leblanc u. Fouqué (*Compt. rend.* 55, 75. — 56, 1185; *J. B.* 1862, 808; 1863, 880), in den Gasen der bunten Salze des Salzbergwerkes Staßfurt. Reichardt (*Arch. Pharm.* [2] 103, 347; *J. B.* 1860, 830). Das Gas, welches das verknisternde Steinsalz von Wieliczka in sehr comprimirtem Zustande eingeschlossen hält, scheint ein Gemenge von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sumpfgas zu sein. H. Rose (*Pogg.* 48, 353). Vgl. Dumas (*Ann. Chim. Phys.* 43, 316; *Pogg.* 18, 601). Bunsen (*Pogg.* 83, 197) fand darin kein Wasserstoffgas, sondern vorzugsweise Sumpfgas neben Stickstoff, Sauerstoff und Kohlensäure. — Im Meteoreisen von Lenarto. Graham (I, 2, 39). — Entwickelt sich bei vielen Zersetzungen organischer Stoffe, findet sich daher auch in den Darmgasen der Thiere. — Im verbundenen Zustande in größter Menge im Wasser, von dem es 11,11 Proc. ausmacht, sparsamer in Verbindung mit Phosphor, Schwefel, Jod, Brom, Chlor, Stickstoff; endlich in fast allen organischen Verbindungen.

Darstellung. 1. Am reinsten durch Elektricität: Man zersetzt eine Mischung von 1 Th. Schwefelsäure und 10 Th. Wasser in einem Apparate, welcher am Boden auf Quecksilber schwimmendes amalgamirtes Zink und in einiger Höhe ein Platinblech enthält, welche durch eingeschmolzene Platindräthe, das erstere mit der Kohle, das letztere mit dem Zink eines oder einiger Kohlenzinkelemente in Verbindung gesetzt wird. Bunsen (*Gasometr. Method.* Braunschweig, 1857, 72). Berzelius leitet in Wasser, welches durch wenig Kochsalz

leitend gemacht ist, zwei mit den Polen einer Voltaschen Säule verbundene Messingdräthe. — Man schmilzt einen Platindrath in eine Glasröhre ein, füllt sie mit Wasser, durch ein Salz zersetzbar gemacht, stülpt sie in ein damit gefülltes Gefäß um, in welches der positive Poldrath der Säule geleitet ist, während der eingeschmolzene Drath mit dem negativen Pol verbunden ist. — FUCHS (*Schw.* 15, 494) stürzt einen Platintiegel in verdünnter Salzsäure um, und legt auf seinen Boden eine Zinkplatte, wobei sich viel Wasserstoffgas im Tiegel ansammelt. — DÖBEREINER (*Gilb.* 68, 55) bringt in eine unten mit Blase zugebundene, oben mit einem Gasentwicklungsrohr versehene Röhre Salmiaklösung mit einem Platindrath, taucht sie in ein Gefäß, welches verdünnte Salzsäure mit Zink enthält, und verbindet das Zink mit dem Platindrath.

2. Man bringt Kaliumamalgam in einer Gasentwicklungsflasche mit Wasser zusammen. — Das so erhaltene Gas ist geruchlos, erhält aber ähnlichen Geruch, wie das aus Zink entwickelte, wenn dem Wasser eine Säure zugesetzt wird. BERZELIUS (*Lehrb.* 1, 147).

3. Man leitet Wasserdämpfe über in einem Flintenlaufe stark glühendes Eisen. — Zur Darstellung im Großen ließ GILLARD Wasserdampf durch eine Retorte mit glühendem Eisendrath streichen, welcher nach beendeter Zersetzung durch übergeleitetes Kohlenoxyd wieder reducirt wurde. Wegen technischer Schwierigkeiten gab er jedoch dieses Verfahren gegen das unter 7 angeführte auf.

4. Man löst Zink oder Eisen in Vitriolöl, welches vorher mit der achtfachen, oder in Salzsäure, die mit der doppelten Menge Wasser verdünnt wurde. — Gegenwart von metallischem Platin oder Zusatz von sehr wenig Chlorplatin beschleunigt die Gasentwicklung. MILLON (*Compt. rend.* 21, 37; *Pogg.* 66, 449). BARRESWILL (*Compt. rend.* 21, 292). — Ueber Hemmung oder Verhinderung der Wasserstoffgasentwicklung durch starken Druck s. Th. I, 1. — Bei Anwendung von Zink kann das Wasserstoffgas beigemengt enthalten: 1. Schweflige Säure, wenn diese im Vitriolöl enthalten war. — 2. Stickoxydul und Stickoxyd, wenn das Vitriolöl Stickoxyd, salpetrige Säure oder Salpetersäure hält. — 3. Kohlensäure, von DONOVAN erhalten, auch einmal von L. GMELIN mit einer Zinksorte, später nicht wieder. — 4. Schwefelwasserstoff, wenn das Zink Schwefelzink oder das Vitriolöl schweflige Säure hält, oder wenn man zu der auf das Zink wirkenden und sich erhitzenden verdünnten Schwefelsäure noch Vitriolöl fügt, ohne es mit der übrigen Flüssigkeit zu mischen. FORDOS u. GÉLIS (*J. Pharm.* 27, 730). Es bildet sich um so mehr Schwefelwasserstoff, je heißer die Flüssigkeit ist. KOLBE (*Ann. Pharm.* 119, 174; *J. B.* 1861, 121). — 5. Phosphorwasserstoff, wenn das Zink Phosphor hält. — 6. Arsenwasserstoff, wenn das Zink Arsen oder das Vitriolöl arsenige Säure enthält. — Diese Beimischungen ertheilen dem Wasserstoffgas einen unangenehmen Geruch. Um es geruchlos zu erhalten, wende man Vitriolöl an, welches keine Oxydationsstufen des Stickstoffs enthält, und leite das entwickelte Gas durch Flüssigkeiten, welche die beigemengten Gase entziehen oder zerstören. — DONOVAN (*Ann. Chim. Phys.* 21, 375) entzieht Kohlensäure und Schwefelwasserstoff (sowie schweflige Säure) durch wässriges Ammoniak (oder Kali), zerstört Phosphor- und Arsenwasserstoff durch rauchende Salpetersäure und entzieht das aus der Salpetersäure stammende Stickoxyd durch Eisenvitriol. — BERZELIUS (*Lehrb.* 1, 185) leitet das Gas durch Röhren, deren erste mit Sublimatlösung befeuchtete Leinwand enthält zur Absorption des Arsen- und Phosphorwasserstoffs, die zweite Stücke von Kalihydrat zur Aufnahme des Schwefelwasserstoffs, sowie der schwefligen und Kohlensäure. Schon einfaches Durchleiten durch wässriges Kali oder eine mit Kalihydrat gefüllte Röhre macht das Wasserstoffgas nach BERZELIUS geruchlos, während das Kali einen widrigen scharfen Geruch annimmt. — Das zur Atomgewichtsbestimmung dienende Wasserstoffgas leitete DUMAS durch zwei U-Röhren, je 1 Meter lang, mit zerstoßenem Glas gefüllt; das Glas der ersten Röhre war mit wässrigem salpeters. Bleioxyd befeuchtet, welches den Schwefelwasserstoff aufnahm, das der zweiten mit wässrigem schwefels. Silberoxyd, wodurch das Arsenwasserstoffgas beseitigt wurde; hierauf folgte eine dritte U-Röhre, mit Bimssteinstücken gefüllt, die mit conc. Kalilauge getränkt waren, zur Entwässerung folgte endlich noch eine Röhre mit Stücken von Kalihydrat und eine mit Vitriolöl oder wasserfreier Phosphorsäure. — Bei Anwendung von Salzsäure enthält das Wasserstoffgas häufig fortge-

rissenes Chlorzink, selbst wenn es durch ein Baumwolle enthaltendes Rohr geleitet war, und giebt daher bei der MARSH'schen Probe schwarze Flecken auf Porcellan. Durch Schwefelsäure entwickeltes thut dies nicht. WACKENRODER. BRESCIUS (*Dingl. pol. J.* 186, 226; *J. B.* 1867, 847).

Das durch Eisen erhaltene Wasserstoffgas kann dieselben Beimengungen enthalten und außerdem noch den Dampf eines öligen Kohlenwasserstoffes, welcher sich um so reichlicher erzeugt, je mehr das Eisen Kohlenstoff enthält, und welcher dem Gase einen eigenthümlichen widrigen Geruch ertheilt. BERZELIUS. — Der durch Kali und Chlorkupfer nicht absorbirbare Theil des Gases enthält eine in Weingeist lösliche, Sublimatlösung weiß fällende Schwefelverbindung. HAHN (*Ann. Pharm.* 129, 57; *J. B.* 1864, 264). — Auch in dem aus nicht völlig reinen Zink entwickelten Wasserstoffgase findet sich ein durch die gewöhnlichen Absorptionsmittel nicht zu entfernender Schwefelgehalt, wahrscheinlich in Form eines schwefelhaltigen Kohlenwasserstoffs. RUNDSPADEN (*Briefl. Mittheil.*).

Sowohl dem durch Zink, als auch dem durch Eisen erhaltenen Wasserstoffgase benimmt feuchtes Kohlenpulver in 24 Stunden allen üblen Geruch. DÖBEREINER (*Schw.* 3, 377). Es genügt dazu Ueberleiten über erbsengrosse Holzkohlenstücke. STENHOUSE (*Ann. Pharm.* 106, 125; *J. B.* 1858, 70).

5. Man löst Zink, mit Eisen in Berührung, in wässrigem Kali. — Man erhält so ein völlig geruchloses Gas. RUNGE (*Pogg.* 16, 130).

6. Wässrige Ammoniaksalze und wahrscheinlich auch die Salze aller Aminbasen entwickeln bei gewöhnlicher Temperatur, besser noch bei 40°, oder darüber, mit Zink, weniger leicht mit Eisen, Wasserstoff; mit Zink und Eisen zusammen, bei Gegenwart von freiem Ammoniak fast so leicht wie verdünnte Schwefelsäure. — Salpeters. Ammoniak ist nicht anwendbar, da es, wie wahrscheinlich auch salpeters. Aminbasen, bei 50° Stickoxydul entwickelt. LORIN (*Compt. rend.* 60, 745; *J. B.* 1865, 124).

7. Zu technischen Zwecken (Beleuchtung, Heizung) wird das Gas dargestellt, indem man Wasserdampf über in einer Retorte glühende Kohlen leitet. Die Bildung von Kohlenoxyd läßt sich durch großen Ueberschuß von Wasserdampf sehr beschränken, welcher es in Kohlensäure verwandelt, die man durch Kalk absorbiren lässt. GILLARD (*J. pharm.* [3] 17, 105; *J. B.* 1850, 686). — Durch Verkürzung der Kohlenschicht wird der Kohlenoxydgehalt nicht geringer. LANGLOIS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 51, 322; *J. B.* 1857, 82). — VERVER (*l'éclairage au gaz à l'eau*, Leyden 1858; *J. B.* 1858, 63) bestätigt, daß das sogenannte Wassergas bei geeignetem Verhältniß von Wasserdampf [richtiger wohl: von nicht mit Kohle bedeckter glühender Retortenwand] fast frei von Kohlenoxyd erhalten werden kann, da dieses bei Rothgluth von Wasserdampf zu Kohlensäure oxydirt werde. — S. auch JACQUELAIN (*Bull. Soc. d'Encouragem.* 1852, 474; *J. B.* 1853, 765. — *Dingl. pol. J.* 140, 129; *J. B.* 1856, 817). DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 61, 135; *J. B.* 1861, 893).

Wie man aber auch das Wasserstoffgas dargestellt habe, so ist ihm, nach BISCHOF (*Kastn. Arch.* 1, 179) etwas Luft beigemengt, besonders wohl, weil die angewandten wässrigen Flüssigkeiten etwas Luft enthielten. S. auch DUBRUNFAUT (*Compt. rend.* 69, 1245). — Der Stickgasgehalt läßt sich nicht entfernen, wohl aber, nach DÖBEREINER (*Schw.* 42, 62) der Sauerstoffgehalt, indem man Platinschwamm einige Zeit im Gase verweilen läßt, welcher Wasserbildung veranlaßt. SIEWERT (*Zeitschr. f. d. ges. Naturw.* 23, 1; *J. B.* 1864, 265) leitet das Gas über glühendes Kupfer und nach dem Trocknen über schmelzendes Natrium.

Eigenschaften. Farbloses Gas; durch einen Druck von 2790 Atmosphären nicht zur Flüssigkeit verdichtbar. NATTERER (*Pogg.* 94, 436; *J. B.* 1854, 88). — Spec. Gew. 0,06926. REGNAULT (*Compt. rend.* 20, 975; *J. pr. Chem.* 35, 203). Ein Liter Wasserstoffgas wiegt bei 0° und 0,76 Meter Druck 0,0896 Gramm. Es ist demnach etwa 14½mal so leicht wie Luft und entweicht schnell aus Gefäßen mit nach oben gerichteter Oeffnung, langsam aus Gefäßen, deren Oeffnung nach unten gerichtet ist. — Sehr brennbar, mit blauer, wenig leuchten-

der Flamme, unterhält nicht das Verbrennen anderer Körper. — In reinem Zustande geruchlos, gewöhnlich übelriechend. — Kleine in das Gas gebrachte Thiere sterben fast augenblicklich; beim Menschen erregt das Gas nach ein paar Zügen unangenehme Empfindungen auf der Brust und Verlust der Muskelkraft; mit Luft gemengt lässt es sich länger einathmen. SCHEELE. FONTANA. H. DAVY. Es wirkt nur negativ schädlich, indem, so lange es eingeathmet wird, kein Sauerstoffgas in die Lunge gelangt. Die heftigen Zufälle, welche CARDANA (*Quart. J. of Sc.* 20, 393) wahrnahm, möchten von Verunreinigungen des Gases abzuleiten sein.

Der Wasserstoff ist ein einwerthiges Element. Atomgewicht = 1.

Das Wasserstoffgas durchdringt in der Glühhitze Platin und Eisen, DEVILLE u. TROOST, DEVILLE, CAILLETET, GRAHAM, und Palladium, dieses in geringerem Grade schon von 240° an. GRAHAM. — Das von DEVILLE u. TROOST angewendete Platin sowohl, wie das Eisen waren beide bei niederer Temperatur völlig undurchdringlich für Wasserstoff; das letztere war nicht blos gehämmertes Schmiedeeisen, welches man als porös im gewöhnlichen Sinne betrachten könnte, sondern sehr weicher Gußstahl, der sich kalt zu einem Rohre von 3—4 Mm. Wandstärke ausziehen ließ. — Ein Platinrohr von 1,1 Mm. Wandstärke ließ bei heller Rothgluth auf den Quadratmeter Oberfläche 489,2 Ccm. Wasserstoff in der Minute durchgehen. GRAHAM. — DEVILLE nimmt an, daß die Durchdringbarkeit der Metalle auf Erweiterung der intermolekularen Zwischenräume beruhe. — GRAHAM hält es für wahrscheinlich, daß sie durch vorgängige Einschließung (S. 39) des Wasserstoffs bedingt sei und eine Art rasche Cämentation bilde; doch ist, wie er hervorhebt, die Schnelligkeit des Durchganges nicht dem Maße des eingeschlossenen Gases proportional, sondern steigt mit der Temperatur, während das Palladium schon bei 267° nahezu vollständig frei ist von Wasserstoff; ein späterer Versuch ergab jedoch, daß ein Palladiumblech, welches in einer Wasserstoffflamme zum Rothglühen erhitzt und rasch in Wasser abgekühlt war, noch sein 1,306-faches Vol. Wasserstoff, entsprechend seinem 3- bis 4-fachen Vol. bei Rothgluth enthielt. Bei Rothgluth ging der Wasserstoff durch die 0,3 Mm. dicke Wand eines Palladiumrohres mit der Geschwindigkeit von 1017,54 Ccm. in der Minute für den Quadratmeter; bei Goldschmelzhitze gingen 3992,22 Ccm. in der Minute durch den Quadratmeter einer 1 Mm. dicken Palladiumwand, die bei 265° nur 327 Ccm. durchließ. Dagegen ging Kohlensäure bei derselben Temperatur nur mit der Geschwindigkeit von 1,86 Ccm. durch dasselbe Rohr, vielleicht nur in Folge einer Porosität desselben. Ein schmiedeeisernes Rohr von 1,7 Mm. Wandstärke, welches auf 1 Quadratmeter Fläche 76,5 Ccm. Wasserstoff bei Rothgluth durchließ, ließ unter gleichen Umständen nur 0,284 Ccm. Kohlenoxydgas durch, obgleich Eisen von diesem weit mehr einschließen kann als von Wasserstoff. — Zur Aufklärung dieses anscheinenden Widerspruches weist er darauf hin, daß Kautschuk ebenfalls 19,5 Mal so viel Kohlensäure (0,22 seines Vol.) aufnehme wie Wasserstoff, und als Blättchen von 0,1 Mm. Dicke sie doch nur 2,5 Mal so rasch durchgehen lasse als diesen, was sich nur theilweise durch die 4,7 fach raschere Diffusion des Wasserstoffs an der Oberfläche, zum andern Theil aber dadurch erklären lasse, daß beide Gase als Flüssigkeiten im Kautschuk enthalten seien und daß der Wasserstoff wahrscheinlich auch in diesem Zustande rascher diffundire als die Kohlensäure. Aehnlich möge es sich auch mit der flüssigen Diffusion in den colloidalen Metallen verhalten, was denn auch den rascheren Durchgang in der Hitze erklären würde, da die Diffusionsgeschwindigkeit mit der Temperatur steigt. — [Wenn CAILLETET's Beobachtung, daß durch die Wände eines im Kohlenfeuer glühenden Flintenlaufes nur Wasserstoff ins Innere getreten war, ganz oder annähernd richtig ist, so würde sie GRAHAM's Anschauungsweise widersprechen, da das Kohlenoxyd nicht nur in höherem Maße vom Eisen aufgenommen wird, sondern auch in weit größerer Menge in den Flammengasen vorhanden ist als Wasserstoff. R.] — Außer Wasserstoff- und Kohlenoxydgas scheinen die Metalle keine Gase in merklicher Menge durchzulassen; ihre „Lösungsaffinität“ scheint sich auf diese zu beschränken. GRAHAM. — Da Schmiedeeisen bei Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure sich mit wasserstoffhaltigen Blasen bedeckt, und dünnes Eisen- oder Gußstahlblech, welche bei ge-

wöhnlicher Temperatur für trocknes Wasserstoffgas undurchdringlich sind, an der nicht mit Säure in Berührung befindlichen Seite Wasserstoff entwickeln, so schließt CAILLETET, daß Eisen unter diesen Umständen von Wasserstoff durchdrungen werde, wahrscheinlich, weil zuerst Säure eindringe, die im Innern des Metalls eine Wasserstoffentwicklung unter starkem Druck bewirke. Zink ließ unter gleichen Verhältnissen keinen Wasserstoff durch.

Einschließung des Wasserstoffs durch Metalle. Verschiedene Metalle nehmen, wenn sie in einer Wasserstoffatmosphäre allmählich zum Rothglühen erhitzt werden und darin erkalten, erhebliche Mengen Wasserstoff auf, die sie im leeren Raum nicht bei gewöhnlicher, sondern erst bei erhöhter Temperatur, vollständig oft erst in Rothgluth, wieder abgeben. GRAHAM. — Vorher im Vacuum geglühter Eisendrath nahm bei dunkler Rothgluth 0,46 seines Volums Wasserstoff auf; die höchste für Schmiedeeisen gefundene Aufnahme war 1 Vol.; dagegen entwickelte ein Stück des Meteoreisens von Lenarto, welches nach WEHRLE 90,88 Proc. Eisen, 8,45 Nickel, 0,66 Kobalt und Spuren von Kupfer enthält, 2,85 Vol. größtentheils aus Wasserstoff bestehendes Gas. — Schwammiges Kupfer absorbirte in der Glühhitze 0,6, Kupferdrath 0,306 Vol. Wasserstoffgas. — Silberdrath nahm 0,211 Vol., aus Oxyd reducirtes, nur zusammengesintertes Silber 0,907 bis 0,938 Vol. auf. — Gold nahm 0,48 Vol. auf. — Platindrath, aus geschmolzenem Metall bereitet, nahm in Rothgluth 0,17, Platinschwamm 1,48, geschweißtes Platin 3,83 bis 5,53 Vol. auf, Platinfolie bei 230° 1,45, zwischen 97 und 100° 0,76 Vol. — Das größte Absorptionsvermögen besitzt Palladium. Frisch im Vacuum geglühte Palladiumfolie nimmt schon bei gewöhnlicher Temperatur 376 Vol., bei 90 bis 97° 643, bei 245° 526 Vol. Wasserstoffgas auf, Palladiumschwamm noch mehr; aber aus geschmolzenem Metall angefertigte Folie nimmt nur 68 Vol., eine Legirung von 5 Th. Palladium und 4 Th. Silber 20,5 Vol. auf. Die stärkste Wasserstoffaufnahme wurde beobachtet, als elektrolytisch in glänzenden Blättchen ausgeschiedenes Palladium, welches bei der Ausscheidung keinen Wasserstoff eingeschlossen hatte, in Wasserstoff auf 100° erhitzt und langsam abgekühlt wurde, nämlich 982,14 Vol. bei 11° und 756 Mm. Barom. oder 0,723 Proc. seines Gewichtes = 0,772 At. H. auf 1 At. Pd. Es gab im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur Spuren von Gas aus. — Osmium-Iridiumkörner nehmen keinen Wasserstoff auf. — Antimon über oder unter seinen Schmelzpunct erhitzt ebenfalls nicht (vgl. S. 40).

Bei der Elektrolyse des Wassers nehmen Palladium und in geringerem Maße Eisen und Platin, wenn sie die negative Elektrode bilden, Wasserstoff auf. — Eisen nimmt sein 0,57-faches, Platin sein 2,19-faches Maß Wasserstoffgas auf. Beide geben es im Vacuum erst bei einer der Rothgluth nahen Temperatur wieder ab. — Beim Palladium ist die Aufnahme durchschnittlich starker als beim Erhitzen; Blech, welches beim Erhitzen 90 Vol. Wasserstoff eingeschlossen hatte, nahm als negative Elektrode einer Bunsen'schen Batterie von 6 Elementen in angesäuertem Wasser 200,4 Vol. auf; bei reichlicher Sauerstoffentwickelung an der positiven Elektrode entwickelte sich anfangs am Palladium gar kein Wasserstoff. Ein Palladiumdrath schloss 935 Vol. ein und dehnte sich dabei von 609,14 Mm. Länge auf 618,91 Mm. oder von 100 auf 101,6 Mm. aus; beim Austreiben des Wasserstoffs durch Erhitzen zog er sich auf 599,44 Mm., also zogen sich 100 Mm. der ursprünglichen Länge auf 98,4 Mm. zusammen. In einem andern Falle betrug bei 956,3 Vol. Wasserstoffaufnahme der Unterschied in der cubischen Ausdehnung vor und nach dem Erhitzen 9,827 Proc. Das spec. Gew. des Palladiums ist jedoch nach der Austreibung des Wasserstoffs nicht größer geworden, als vor der Wasserstoffaufnahme, sondern sogar etwas geringer; also ist der Palladiumdrath zugleich dicker geworden und zwar wahrscheinlich schon bei der Aufnahme des Wasserstoffs. Durch oft wiederholte Aufnahme und Abgabe von Wasserstoff vermindert sich das Vermögen des Palladiums, Wasserstoff aufzunehmen. — Auch die Legirungen des Palladiums nehmen, wenn das andere Metall nicht über die Hälfte beträgt, als negative Elektrode in der Regel ebenfalls Wasserstoff auf; sie dehnen sich dabei im Verhältniß zu dessen Menge etwas mehr als doppelt so stark der Länge nach aus

wie das reine Metall, ziehen sich aber beim Erhitzen nicht unter ihre ursprüngliche Länge zusammen. Die Legirungen von Palladium mit Platin, Gold, Silber, Nickel nahmen Wasserstoff auf; die von 6 Th. Palladium und 1 Th. Kupfer und von gleichen Theilen Palladium und Wismuth nicht; letztere Legirung war spröde und nicht walzbar, Graham vermuthet daher, dass zur Einschließung von Wasserstoff Hämmerbarkeit und colloidaler Zustand des Metalls erforderlich sei; die Kupferlegirung war indessen ziemlich hämmerbar. — S. auch Poggendorff (*Pogg.* 136, 483).

Der vom Palladium eingeschlossene Wasserstoff scheint nicht eine chemische Verbindung in engerem Sinne zu bilden. Durch Fällen von schwefels. Palladoxydul mit unterphosphorigs. Natron dargestelltes Wasserstoffpalladium, ein schwarzes Pulver, zersetzt sich schon bei 0° unter Wasserstoffentwicklung: der schwarze pulvrige Rückstand enthält keinen Wasserstoff mehr und erlangt die Fähigkeit, denselben aufzunehmen, erst durch Erhitzen zum Rothglühen, wodurch er in graues Palladium umgewandelt wird. Das Palladium erleidet durch die Wasserstoffaufnahme außer einer Volumvergrößerung keine äußerlich sichtbare Veränderung. Seine Zähigkeit und Leitungsfähigkeit für Elektricität und Wärme verringern sich etwas; doch blieb erstere bei Aufnahme von 935 Vol. Wasserstoff noch so groß wie die einer Legirung von 80 Th. Kupfer und 20 Th. Nickel; die elektrische Leitungsfähigkeit betrug 5,99; der Wasserstoff muss daher metallartigen Charakter haben, und seine Verbindung mit Palladium ist als eine Legirung von Palladium mit metallischem Wasserstoff, Hydrogenium, zu betrachten. Die Wasserstofflegirung besitzt stärker magnetische Eigenschaft als Palladium allein; der Wasserstoff ist daher in ihr nicht diamagnetisch, sondern paramagnetisch. — Das spec. Gew. des Wasserstoffs im metallartigen Zustande berechnet sich aus der Volumvergrößerung und dem spec. Gew. der damit beladenen Palladiumlegirungen zu 0,711 bis 0,7545, im Mittel zu 0,733; aus der des reinen Palladiums, wenn man annimmt, dass die Zusammenziehung, welche es beim Erhitzen zeigt, schon beim Eintritt des Wasserstoffs stattgefunden hat, so daß also der Wasserstoff in der Palladium-Wasserstoff-Legirung den doppelten Raum der ursprünglichen cubischen Ausdehnung einnimmt [oder richtiger wohl, daß dieselbe in Wirklichkeit doppelt so groß gewesen ist, wie sie irrthümlich aus der Längenausdehnung allein berechnet war], ergiebt sich das spec. Gew. 0,854 und 0,872. Die Zahl 0,733 betrachtet Graham als die wahrscheinlichste.

Werden mit Wasserstoff beladene Metalle zu positiven Elektroden gemacht, so daß sich Sauerstoff an ihrer Oberfläche entwickelt, so geben sie den Wasserstoff rasch ab. Der verdichtete Wasserstoff scheint gesteigerte Affinität zu besitzen: damit beladenes Palladium reducirt Eisenoxydsalze zu Oxydulsalzen. Anderthalbcyaneisenkalium zu Einfachcyaneisenkalium und bildet mit Jod- und Chlorwasser Jod- und Chlorwasserstoff; längere Zeit der Luft ausgesetzt, wird es oft plötzlich heiß und verliert den Wasserstoff durch Oxydation. Graham. — Galvanisch mit Palladiumschwarz überzogenes Palladiumblech, welches als negative Elektrode sich mit Wasserstoff gesättigt hat, erhitzt sich nach dem Herausnehmen und raschen Trocknen sehr bald auf mindestens 200°. Es reducirt schwefelsaures Eisenoxydul. — Aether veranlaßt rasche Wasserstoffentwicklung und absorbirt dann das Gas. Böttger (*J. pr. Chem.* 107, 41).

Schmelzendes Kupfer absorbirt etwas Wasserstoffgas und entläßt es beim Erstarren. Antimon verhält sich ebenso. Caron (*Compt. rend.* 63, 1129; *Chem. Centr.* 1868, 63.)

Käufliches poröses Würfelnickel (bestehend aus 88,4 Proc. Nickel, 8,1 Kupfer, 2,7 Eisen, 0,8 Arsenik), als negative Elektrode in angesäuertem Wasser dienend, nimmt sein 165-faches Volumen Wasserstoff auf. In Wasser eingetaucht entwickelt es im Laufe von 2 bis 3 Tagen alles aufgenommene Gas. Dasselbe Stück kann wiederholt angewandt werden; seine Fähigkeit, Wasserstoff zu verdichten und wieder zu entwickeln, scheint dadurch eher zu steigen als zu sinken. Nach etwa fünfmaligem Gebrauche wird es jedoch körnig und zerreiblich und zerfällt zuletzt zu Pulver. — Die Wasserstoffentwickelung beruht nicht auf einem etwaigen zufälligen Gehalt an Alkalimetallen, da auch durch langes Behandeln mit verdünnter Säure gereinigtes Metall sich ganz ebenso verhält. — Compactes Nickel, so wie galvanisch mit einer Schicht metallischen Nickels überzogenes Würfelnickel, welches als negative Elektrode gedient hat, entwickelt beim Eintauchen in Wasser nicht merklich Wasserstoffgas, zeigt aber nach dem Aufhören des elektrischen Stromes längere Zeit

Polarisation als andere Metalle mit Ausnahme des Palladiums. Es scheint also, daß bei gewöhnlicher Temperatur nicht Diffusion von Wasserstoff durch die Masse des Nickels stattfindet, wie bei Palladium, wohl aber starke Oberflächencondensation, die bei der größeren Oberfläche des Nickelschwamms stärker hervortritt. — Platinschwamm und Kohle zeigen nach Unterbrechung des Stromes keine Wasserstoffentwicklung. Raoult (*Compt. rend.* 69, 826).

Wasserstoffgas reducirt aus Lösungen von schwefels., salpeters., essigs. Silberoxyd nach längerer Zeit ein wenig Silber. — Neutrale Lösungen von Zweifachchlorplatin oder von Platinsalmiak trüben sich beim Einleiten von Wasserstoff und geben theils schwarzen pulvrigen, theils metallglänzenden schuppigen Niederschlag; aus Lösungen, die nicht mehr als 1/300 bis 1/250 Platin enthalten, wird allmählich alles Metall reducirt. — Palladium wird noch leichter reducirt; aus gemischten Lösungen werden Platin und Palladium theils gemengt, theils anscheinend verbunden ausgeschieden. — Iridiumlösung wird kaum, Goldlösung nicht verändert. — Lösung von salpeters. Quecksilberoxydul und von Sublimat bei gewöhnlichem Druck ebenfalls nicht; bei einem Druck von mehr als 100 Atmosphären wird Metall abgeschieden. — In wässrigem Anderthalbchloreisen wird bei 48-stündiger Einwirkung im Dunkeln etwas Einfachchloreisen gebildet. Brunner (*Pogg.* 122, 153; *J. B.* 1864, 124). — Wasserstoffgas scheidet aus den wässrigen Chlorverbindungen von Platin, Palladium, Rhodium und Iridium beim Erwärmen im Wasserbade die Metalle vollständig ab. Bunsen (*Ann. Pharm.* 146, 265). — Unter starkem Druck reducirt Wasserstoffgas aus wässrigem salpeters. Quecksilberoxydul Metall. — Es reducirt aus wässrigem essigs. Silber schon bei gewöhnlichem Druck, aus salpeters. Silber sehr langsam bei gewöhnlichem, rascher bei starkem Druck, aus wässrigem Chlorsilberammoniak und schwefels. Silber nur bei erhöhtem Druck, Metall, aus letzterem bei um so geringerem Druck, je verdünnter die Lösung ist, und zwar theils als Metallspiegel, theils als dunkelgraues Pulver, welches beim Erhitzen unter Gasentwickelung zu metallischem Silber wird und vielleicht eine Wasserstoffverbindung des letztern ist. — Kupfer- und Bleisalzlösungen zeigten bei 40 Atmosphären Druck keine metallische Ausscheidung. — Bei Gegenwart eines aus der Lösung hervorragenden Platinblechs werden salpeters. Kupferoxyd und schwefels. Silberoxyd schon bei gewöhnlichem Druck reducirt. Bleisalze bleiben unverändert. Bekktoff (*Compt. rend.* 48, 442; *J. B.* 1859, 66. — *Zeitschr. Chem.* 11, 176; *J. B.* 1865, 13.) — Auch Löwenthal (*J. pr. Chem.* 79, 480; *J. B.* 1860, 497) beobachtete bei verstärktem Druck stärker reducirende Wirkung des Wasserstoffgases; Indigo wurde durch Zinkpulver und Aetzlauge nur in geschlossenen, nicht in offenen Gefäßen reducirt.

Ozonwasserstoff oder *activen Wasserstoff* nennt Osann den aus einer frisch bereiteten Mischung von frisch destillirtem Nordhäuser Vitriolöl und Wasser elektrolytisch entwickelten Wasserstoff, welchem er eine stärkere Verbindungsfähigkeit und ein anderes Atomgewicht, 0,66, zuschreibt als dem gewöhnlichen Wasserstoff. Es reizt beim Einathmen zum Husten. Dieses elektrolytische Wasserstoffgas riecht schwach säuerlich und reducirt Silbersalze, insbesondere schwefels. Silberoxyd (welches 1,3 Volumprocente des Gases absorbirt) aus ihren Lösungen, bläut eine Mischung von Eisenoxydsalz und Anderthalbcyaneisenkalium, erleidet, mit verdünnter Salpetersäure abgesperrt, in welche ein Platinblech eintaucht, allmählich eine Volumverminderung. Kohle, in geringerem Grade auch platinirtes Platin, welche als negative Elektrode in obiger Säuremischung gedient haben, reduciren ebenfalls Silberlösung. Diese Wirkungen beruhen nicht auf einem Gehalt des Gases an Arsen- oder Schwefelwasserstoff oder der Kohle an Eisen. — Nach Osann besitzt Platin das Vermögen, gewöhnliches Wasserstoffgas activ zu machen, da feuchter Platinschwamm, in demselben bis zur Trockenheit erhitzt, schwefels. Silber reducirt. Feuchte Kohle thut dies bei gleicher Behandlung nicht. Durch den elektrischen Funken ist gewöhnlicher Wasserstoff nicht in Ozonwasserstoff umzuwandeln. Osann (*J. pr. Chem.* 58, 385. — 61, 500. — 66, 102. — 69, 1. — 71, 355. — 78, 93. — 81, 20. — 92, 210. — *Pogg.* 95, 311. — 97, 327. — 98, 181. — 106, 326. — *Chem. Centr.* 1858, 679. — 1859, 372. — *Würzb. naturw. Zeitschr.* 4, 7, 19. — *J. B.* 1853, 316. — 1854, 287. — 1855, 292. — 1856, 273. — 1857, 82. — 1858, 64, 67. — 1859, 66. — 1860, 60. — 1863, 143. — 1864, 124). — Löwenthal (*J. pr. Chem.* 73, 116) vermuthet, daß die reducirende Wirkung des angeblichen Ozonwasserstoffs auf einen Gehalt des angewandten Vitriolöls an schwefliger Säure zurück-

zuführen sein möchte. — MAGNUS (*Pogg.* 104, 555; *J. B.* 1858, 66) konnte an elektrolytischem Wasserstoff keine reducirende Wirkung auf schwefels. Silberoxyd bemerken; eben so wenig an Kathoden von platinirtem Platin oder eisenfreier Kohle, wohl aber an einer solchen von gewöhnlicher eisenhaltiger Kohle, bei dieser auch nach dem Glühen in gewöhnlichem Wasserstoffgase.

Verbindungen. Der Wasserstoff vereinigt sich mit Sauerstoff und mit Chlor unter Feuerentwicklung. — Die Wasserstoffflamme brennt auch im Bromdampfe unter Bildung von Bromwasserstoff fort, wenn demselben etwas Luft beigemischt ist, während sie im Joddampfe erlischt. BUSSY (*J. Pharm.* [3] 17, 20; *J. B.* 1850, 251). — Directe Vereinigung des Wasserstoffs mit andern Elementen findet außerdem noch statt unter Beihülfe starker Erhitzung mit Schwefel und mit Stickstoff, mittelst elektrischer Funken oder des elektrischen Flammenbogens mit Kohlenstoff und mit Stickstoff, s. diese.

Ein Maß Wasser absorbirt bei Temperaturen zwischen 0 und 23,6° 0,0193 Mass Wasserstoffgas; innerhalb dieser Grenzen wird der Absorptionscoefficient nicht von der Temperatur beeinflußt. BUNSEN. — Ein Maß Weingeist absorbirt bei t^0 0,06925 — 0,0001487 t + 0,000001 t^2 Maß Wasserstoffgas. CARIUS (*Ann. Pharm.* 94, 131; *J. B.* 1855, 279). — Kautschuk nimmt 0,0113 seines Volumens an Wasserstoff auf. GRAHAM.

WASSERSTOFF UND SAUERSTOFF.

A. *Wasser.* H^2O.

Vorkommen. Als in der Luft verbreiteter Dampf, als flüssiges Wasser und Eis; als Krystallwasser mancher Mineralien und als Bestandtheil organischer Körper.

Bildung. Bei Oxydation von Wasserstoff oder Wasserstoffverbindungen durch Sauerstoff oder Sauerstoffverbindungen, und bei Zersetzung von Wasserstoffverbindungen durch Hitze. Ein Maß Sauerstoffgas reicht genau hin, um zwei Maß Wasserstoffgas in Wasser zu verwandeln. Beide Gase lassen sich bei gewöhnlicher Temperatur zu *Knallgas, Knallluft* vermengen, ohne daß die Verbindung zu Wasser erfolgt. Diese bewirken bald rasch, bald langsam: 1. höhere Temperatur; 2. der elektrische Funke; 3. rasches Zusammendrücken; 4. Platin und andere feste Körper; 5. Berührung mit organischen Stoffen, die in einer langsamen Verbrennung begriffen sind; 6. Berührung mit Wasser (?).

Zu 1. Nicht nur die Flamme eines verbrennenden Körpers, sondern auch die Hitze eines rothglühenden Eisendrathes oder einer Kohle, deren Glühen bei Tageslicht bemerkbar ist, reicht hin, die rasche Verbindung zu veranlassen.

Zu 2. Ein noch so kleiner elektrischer Funke reicht zur Entzündung hin. — *Elektrisches Feuerzeug.* — Der el. Funke leitet die Verbrennung nur an den Puncten des Gemenges ein, die er berührt; allein das durch die Verbrennung erzeugte Feuer erhitzt die benachbarten Theile des Gemenges und pflanzt die Verbrennung durch die ganze Masse fort. Ist jedoch das Knallgas mit fremden Gasen gemengt, welche abkühlen, so bleibt die Verbindung auf die kleinen Mengen von Gas beschränkt, auf welche der el. Funke unmittelbar wirkt. Daher entzündet sich 1 Maß Knallgas nicht mehr durch den el. Funken, wenn es gemengt ist mit ½ Maß ölbildendem Gas, oder mit 5/6 Maß Fluorsiliciumgas, mit 1 Sumpf-, mit 2 Schwefelwasserstoff-, mit 2 Salzsäure-, mit 8 Wasserstoff-, mit 9 Sauerstoff-, mit 11 Stickoxydul-Gas, H. DAVY; wenn es gemengt ist mit 5 Maß Sauerstoffgas oder mit 4,7 M.

Wasserstoffgas, HUMBOLDT u. GAY-LUSSAC (*Gilb.* 20, 49); wenn ihm zugesetzt sind 1½ Maß Cyan-, oder 2 Ammoniak-, oder 3 Kohlensäure-, oder 4 Kohlenoxyd-, oder 6 Stickgas. W. HENRY (*Ann. Phil.* 25, 426). — Von den folgenden Zahlen bedeutet die erste diejenige Zahl von Maßen, welche, zu 1 Maß Knallgas gefügt, die Verbrennung noch gestattet, und die zweite diejenige, welche die Verpuffung hindert: Schwefelwasserstoffgas ¼ und ½; ölbildendes Gas ½ und 1; Ammoniakgas ½ und 1; schweflige Säure 1 und 2; Kohlensäure 2 und 3; Kohlenoxyd- oder Salzsäuregas 3 und 4; Wasserstoff oder Stickoxydul 7 und 9; Luft 10 und 12; Sauerstoff 12 und 14. Die Wärmeentziehung kann nicht die einzige Ursache sein, da die Mengen der Gase, die zur Hinderung der Verpuffung nöthig sind, nicht ihrer specifischen Wärme umgekehrt entsprechen. TURNER (*Ed. Phil. J.* 12, 311). — Nach REGNAULT u. REISET (*Ann. Pharm.* 59, 208) findet durch den el. Funken noch vollständige Verbrennung statt, wenn das Volum des Sauerstoffs mehr als 0,1 von dem des Wasserstoffs beträgt. Der Wasserstoff verbrennt vollständig, wenn sein Volum 0,12 von dem des Sauerstoffs, gar nicht, wenn es nur 0,065 davon beträgt; zwischen diesen Grenzen findet unvollständige Verbindung statt. Stickgas wirkt auf die Verbrennung des Knallgases wie überschüssiger Sauerstoff. In Kohlensäure verbrennt das Knallgas vollständig, wenn es wenigstens 0,37 vom Volum der Kohlensäure, in atmosphärischer Luft, wenn es wenigstens 0,17 von dem der Luft beträgt. — Die Entzündungstemperatur eines Gasgemisches ist je nach der Natur der vorhandenen, nicht an der chemischen Verbindung theilnehmenden Gase veränderlich. Ein Maß Knallgas ist noch durch den el. Funken entzündlich, wenn es gemischt ist mit 2,82 M. Kohlensäure, mit 3,37 M. Wasserstoff, mit 9,35 M. Sauerstoff; es entzündet sich nicht mehr (falls nicht die freie Ausdehnung bei der Entzündung verhindert oder seine Temperatur eine höhere geworden ist) mit 2,89 Maß Kohlensäure, 3,93 M. Wasserstoff, 10,68 M. Sauerstoff. Diese Verschiedenheit in der Wirksamkeit der beigemengten Gase ist nicht den Unterschieden in den specifischen Wärmen der entzündeten und zu entzündenden Gasschichten zuzuschreiben, da dieselben nur unbedeutend sind, noch weniger dem Unterschiede in dem vereinigten Einflusse von Wärmeleitungsvermögen und Durchstrahlungsfähigkeit der Gase, da diese, wie ein Versuch ergab, zum Theil im entgegengesetzten Sinne wirken müsste. Es zeigte sich nämlich, dass Platindrath in Kohlensäure schon durch einen schwächeren galvanischen Strom ins Glühen gerieth, als in Sauerstoff; (Kohlensäure ist ungleich weniger diatherman als Sauerstoff; TYNDALL, MAGNUS). Man muss daher annehmen, daß auch die nicht an der chemischen Verbindung theilnehmenden Moleküle durch ihre Anziehungskräfte auf die übrigen einen Einfluß auf die Verbindungsfähigkeit derselben ausüben. BUNSEN (*Gasom. Methoden,* 258).

Zu 3. Bei raschem Zusammenpressen von Knallgas in einer eisernen Röhre erfolgte die Verbindung unter Zerspringen der Röhre, BIOT (*Gilb.* 20, 99), [wohl nur in Folge der durch Zusammendrücken erzeugten Hitze]. — Bei allmählich verstärktem Druck erfolgt bei mehr als 50 Atmosphären, DELAROCHE (*Schw.* 1, 172), bei 150 Atmosphären Druck, DEGEN (*Pogg. Ann.* 38, 454), keine Vereinigung.

Zu 4. *Platin.* — Spiralförmig gewundener Platindrath, auf die Oeffnung einer Glasröhre gesetzt, aus welcher Wasserstoffgas ausströmt, und gelinde erhitzt, erglüht und bewirkt dann rasche Verbrennung des Wasserstoffgases. Platinblech wirkt ebenso. H. DAVY. — Feiner, spiralförmig gewundener Platindrath veranlaßt schon bei 50 bis 51° die Entzündung der Knallluft. ERMAN. — Platindrath wirkt im frischen Zustande erst bei 300° wasserbildend, nach öfterem Glühen schon bei 50 bis 60°; nach dem Eintauchen in Salpetersäure und Trocknen bei 200°, in geringerem Maße auch nach dem Behandeln mit Schwefelsäure oder Salzsäure wirkt er schon bei gewöhnlicher Temperatur und wird glühend, wenn ein hinreichend starker Strom von mit Luft gemengtem Wasserstoffgas darauf geleitet wird. Frisch bereitete Platinfeile von mittlerer Feinheit wird in Knallgas unter Bildung von Wasser heiß, ohne zu erglühen; frisch bereitete, zu einem Pfropfen zusammengedrückte Platinfolie veranlaßt bei gewöhnlicher Temperatur Verpuffung. Durch Eintauchen in Quecksilber, durch einen raschen Strom trockner Luft, trocknen Sauerstoff-, Wasserstoff- oder Kohlensäuregases, durch mehrstündiges Aufbewahren an freier Luft oder längeres in verschlossenen Gefäßen verliert das Platin die Eigenschaft, Knallgas zu entzünden, erlangt sie aber durch Glühen und Erkaltenlassen oder durch Behandeln mit Salpetersäure oder Salzsäure wieder. DULONG u. THÉNARD.

Die Oberfläche des Platins muß vollständig rein sein, wenn es die Verbindung des Knallgases bewirken soll. Die geringsten Unreinigkeiten, wie der aus der Luft sich absetzende Staub u. s. w. beeinträchtigen oder vernichten diese Eigenschaft. — Geeignete Methoden, Platinplatten hinlänglich rein zu erhalten, sind: sie als positive Elektrode in verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure, wässriger Klee-, Wein-, Citronen-, Essigsäure, phosphors., chlors. oder salpeters. Kali, schwefels. Natron, schwefels. Kupferoxyd anzuwenden (weniger wirksam sind Salzsäure, kohlens. Kali, kohlens. Natron; unwirksam ist Aetzkali) und sie dann mit Wasser zu waschen, mit Leinwand oder Papier abzutrocknen, nochmals zu waschen und wieder zu trocknen; oder auch Schmelzen von Kalihydrat, von Borax oder kohlensaurem Natron auf der Platte, Waschen mit Wasser, kurzes Eintauchen in heißes Vitriolöl und viertelstündiges Waschen in reinem Wasser; auch bloßes Erhitzen in Vitriolöl oder concentrirter Salpetersäure und Waschen mit Wasser ist genügend; ferner mechanische Reinigung durch Reiben mit Smirgel und verdünnter Schwefelsäure oder wässrigem Kali mittelst eines Korkes. Unter Umständen, je nach der Art der Unreinigkeit, kann auch Kochen mit Kalilauge oder mit verdünnter Säure wirksam sein. Die so präparirten Platten bewahren ihre Kraft an der Luft höchstens 12 Stunden, in zugeschmolzenen Glasröhren über 8 Tage lang; unter reinem Wasser aufbewahrt wirkten sie noch nach 53 Tagen, während sie, wenn das Wasser in Holzgefäßen stand, die Vereinigungskraft schon nach 40 Stunden verloren hatten. Faraday.

Platinschwamm, durch gelindes Glühen von Platinsalmiak erhalten, veranlaßt bei gewöhnlicher Temperatur erst die langsame, dann, wenn er ins Glühen gekommen ist, die rasche Verbrennung des mit Sauerstoffgas oder Luft gemengten Wasserstoffgases. Das Erglühen erfolgt nahe bei 0° langsamer als in höherer Temperatur. Auch wenn das Gasgemenge neben Wasserstoffgas nur höchst wenig Sauerstoffgas oder neben Sauerstoffgas nur höchst wenig Wasserstoffgas enthält, so erfolgt so lange langsam Wasserbildung, bis das in kleinerer Menge vorhandene Gas völlig zu Wasser geworden ist. Der Platinschwamm verliert seine Zündkraft an der freien Luft in einigen Stunden bis Tagen; doch reicht dann meist noch die Wärme der Hand hin, die Entzündung des Wasserstoffs zu veranlassen. Durch Glühen und Erkaltenlassen wird das verlorene Vermögen wieder hergestellt. Selbst mit Wasser oder Weingeist befeuchteter Platinschwamm veranlaßt in Knallgas langsame Wasserbildung. Döbereiner. — Zu heftig geglühter Platinschwamm bewirkt nicht mehr Entzündung, sondern nur langsame Verbrennung. Der Platinschwamm verliert seine Zündkraft an der Luft langsamer als Platindrath oder -Feile; er verliert sie schneller in feuchter Luft als in trockner, während Befeuchten mit Wasser oder Durchleiten von Wasserdampf sie nicht merklich schwächt. Befeuchten mit Salpetersäure und Trocknen bei 200° stellt die Kraft wieder her. Dulong u. Thénard.

Ammoniakgas hebt die Zündkraft auf, schon 1 Tropfen wässriges Ammoniak im Zimmer verdunstend. Böttger. Der Dunst von Salpetersäure oder Chlor stellt die durch Ammoniak aufgehobene Zündkraft wieder her, und der Schwamm entwickelt, bevor er die Entzündung des mit Luft gemengten Wasserstoffgases veranlaßt, Dämpfe des erzeugten Ammoniaksalzes. Auch Schwefelwasserstoff, der Dampf des Schwefelammoniums und besonders der des Schwefelkohlenstoffs heben die Zündkraft auf; eine noch lange nicht bis zum Glühen gehende Erhitzung stellt sie wieder her. Schweigger (*Schw.* 63, 375).

Platin-Papierasche. Die Asche von dreimal mit Platinsalmiaklösung getränktem Fließpapier entzündet mit Luft gemengtes Wasserstoffgas noch rascher als Schwamm. Pleischl. Sie zeigt ihre Wirksamkeit bis nahe zu — 20°. Delarive u. Marcet (*Ann. Chim. Phys.* 39, 328).

In Blättchen reducirtes Platin, durch Erhitzen von wässrigem Chlorplatin und weinsaurem Natron erhalten, ist ebenfalls sehr wirksam. Döbereiner (*Schw.* 47, 1..).

Platinmohr oder *Platinschwarz* entflammt augenblicklich mit Luft gemengtes Wasserstoffgas, geht jedoch durch das hierbei eintretende Glühen in einen dem Platinschwamm ähnlichen Zustand über. Frisch bereitet zieht er begierig viel Sauerstoff an, so daß er, über Quecksilber in reines Wasserstoffgas gebracht, beträchtliche Mengen davon in Wasser verwandeln kann. 10 Gran nach verschiedenen Methoden dargestellter Mohr verdichteten 0,42 bis 1,10 Cubikzoll Wasserstoffgas, so daß sie also 0,21 bis 0,55 C. Z. oder ihr 97- bis 253-faches Volumen Sauerstoffgas verschluckt hatten. Döbereiner (*J. pr. Chem.* 1, 114. — *Ann. Pharm.* 14, 10).

10 Gran Platinmohr verdichten 0,98 C. Z. Wasserstoff, müssen also 0,49 C. Z. Sauerstoff absorbirt enthalten haben. W. Henry (*Phil. Mag. J.* 6, 364). — Ammoniak benimmt dem Mohr augenblicklich die Zündkraft; schwaches Erwärmen oder Anhauchen mit salzsaurem Gase stellt sie wieder her. In verdünnter Salzsäure bildet er in Folge seines Gehalts an verdichtetem Sauerstoff Einfach- und Zweifach-Chlorplatin. Döbereiner (*Ann. Pharm.* 1, 29).

Iridium. Schwammiges, durch Glühen von Iridiumsalmiak erhalten, erhitzt sich stark in Knallgas und erzeugt Wasser, ohne Verpuffung. Dulong u. Thénard. Es besitzt stärkere Zündkraft als Platinschwamm und verliert sie nicht so leicht an der Luft, aber durch Ammoniak. *Iridiummohr* entflammt rasch die Knallluft. Döbereiner (*Schw.* 63, 465).

Osmiumschwamm veranlaßt bei 40 bis 50°, *Rhodiumschwamm* bei 240° die Wasserbildung. Dulong u. Thénard.

Palladium als Blech und Drath verhält sich wie Platin. H. Davy. Blech und Feile verhalten sich wie die von Platin; der Palladiumschwamm entzündet Knallgas bei gewöhnlicher Temperatur. Dulong u. Thénard. — Pulvriges Palladium, durch Glühen von Cyanpalladium erhalten, bewirkt die Verpuffung von mit Luft gemengtem Wasserstoffgas schwieriger als Platinschwamm. Pleischl. — Palladiumpapierasche wirkt fast so kräftig wie Platinpapierasche und verliert die Kraft nicht bei längerem Aussetzen an die Luft. Delarive u. Marcet.

Gold in feinen Blechen wirkt bei 260° auf Knallgas, in dickeren bei 280°, Goldpulver, aus der Lösung durch Zink gefällt und bei niederer Temperatur getrocknet, wirkt bei 120°, nach dem Glühen schon bei 55°. Dulong u. Thénard. Goldpapierasche wirkt bei 50°. Delarive u. Marcet.

Silberblech wirkt etwas unter dem Siedepuncte des Quecksilbers, durch Zink pulvrig gefälltes und geglühtes Silber bei 150°, Dulong u. Thénard. Silberpapierasche bei 120 bis 150°. Delarive u. Marcet.

Kupfer, durch Wasserstoff aus dem Oxyde reducirt, an der Luft in einem Wasserstoffstrome auf 264° erhitzt, entzündet dasselbe nicht, sondern oxydirt sich nur; bei einer höheren Temperatur kommt es ins Glühen, sofern es fortwährend den aufgenommenen Sauerstoff an den Wasserstoff abgiebt und wieder frischen aufnimmt, und das Glühen dauert dann noch fort, wenn man aufhört, von aussen zu erhitzen. — Aehnlich verhalten sich *Nickel* und *Kobalt.* — Auch aus seinem Oxyde durch Wasserstoffgas reducirtes *Eisen* bewirkt bei der Temperatur, bei welcher sein Oxyd durch Wasserstoffgas zersetzt wird, rasch die Entzündung. — Durch Wasserstoff reducirtes *Blei* ist ohne Wirkung. — Drehspähne von Kupfer oder Eisen, Zinkfolie und Holzkohle wirken auf das Knallgas erst nahe bei dem Siedepuncte des Quecksilbers. W. Ch. Henry. — Kobalt und Nickel in Masse wirken bei 300°. Dulong u. Thénard. — Ein durch Fällung bereitetes Gemenge von *Eisenoxyd* und *Kupferoxyd,* erwärmt in einen Strom Wasserstoffgas gehalten, wird darin glühend und bleibt glühend wie Platinschwamm. Mahla (*Ann. Pharm.* 81, 255; *J. B.* 1852, 340).

Kohle, Bimsstein, Porcellan, Bergkrystall und *Glas* (vgl. S. 9, Grotthuss) wirken noch unter 350°; die Wirkung des *Flußspaths* ist sehr schwach. Eckige Glasstücke erzeugen in einer gegebenen Zeit noch einmal so viel Wasser wie eine abgerundete Oberfläche. *Quecksilber,* fast bis zum Sieden erhitzt, scheint keine Wasserbildung zu veranlassen. Dulong u. Thénard.

Fremdartige Gase, dem Knallgas beigemengt, erschweren oder verhindern die Wirkung des Platins und der übrigen genannten Metalle. — Wenig oder gar nicht hinderlich sind: Wasserstoff, Sauerstoff, Stickoxydul, Luft, Turner, W. Henry; Sumpfgas, welches, wenn die Menge des Knallgases nicht mehr als das 5-fache davon beträgt, an der Verbrennung nicht Theil nimmt, W. Henry; auch Kohlensäure, nach Turner und Faraday, während nach W. Henry 3 Maß derselben auf 1 M. Knallgas die Verdichtung hemmen. — Salzsäuregas wirkt nur in sehr großen Mengen etwas hinderlich. W. Henry. Turner. — 10 Maß Ammoniakgas auf 1 Maß Knallgas verhindern die Wirkung des Platinschwamms nach W. Henry nicht, aber nach Turner schon $^1/_3$ M. in der Kälte, nicht in der Wärme. — Kohlenoxydgas schwächt schon in mäßiger Menge die Einwirkung, Turner, Faraday; es verlangsamt zwar die Wirkung, verbindet sich aber vorzugsweise mit dem Sauerstoff, bei gleichen Mengen Knallgas und Kohlenoxyd mit $^5/_6$ desselben, W. Henry; die Erschwerung der Wirkung beruht vielleicht darauf, daß es sich den Sauerstoff vorzugsweise an-

eignet, bei gleichen Mengen Kohlenoxyd und Wasserstoff in 8- bis 10-facher Menge wie letzterer. W. Ch. Henry. — Schweflige Säure, Turner, Schwefelwasserstoff, Turner, Faraday, Phosphorwasserstoff, Schwefelkohlenstoffdampf, Faraday, heben schon in geringer Menge die Wirkung auf. — Oelbildendes Gas verhindert, wenn es die 1½fache Menge, W. Henry, schon wenn es 1/43 des Knallgases beträgt, die Verdichtung desselben, nach Graham (*N. Quart. J. of Sc.* 6, 354), jedoch nur, wenn es unrein, nicht, wenn es mit Kali gewaschen ist; es nimmt nicht Theil an der Verbrennung. Nach W. Ch. Henry erfolgt durch Platinschwamm noch Verdichtung bei 3, durch Liebig's Platinmohr noch bei 20 M. ölbildendem Gas auf 1 M. Knallgas, wobei wenig oder keine Kohlensäure gebildet wird. — Der Dampf von Aether, Steinöl und andern flüchtigen Oelen hemmt die Wirkung des Platinschwamms nicht. Graham.

Läßt man mit verschiedenen Gasen gemengtes Wasserstoffgas in der Luft auf Platinschwamm strömen, so macht ein Gemenge von 1 M. Wasserstoffgas und 6 M. Kohlensäure, obgleich nicht entzündbar an der Lichtflamme, den Schwamm glühen, eben so 1 M. Stickgas und 1 M. Wasserstoffgas. Ebenso Wasserstoff beladen mit dem Dampf von Aether oder von dem flüchtigen Oele des Oelgases, nicht aber ein Gemenge von 3 M. Wasserstoffgas und 1 M. Kohlenoxyd oder ölbildendem Gas. Durch Zersetzung des Wassers mittelst glühenden Eisens erhaltenes Wasserstoffgas wird, selbst wenn es 7 Tage über Wasser gestanden und allen üblen Geruch verloren hat, nicht von Platinschwamm oder präparirtem Platinblech verändert, selbst nicht, wenn 1 Maß desselben mit 3 M. gewöhnlichem Wasserstoff und 2 M. Sauerstoffgas gemischt ist. Faraday (*Pogg.* 33, 149). — Das durch glühendes Eisen dargestellte Wasserstoffgas bringt Platinschwamm ebenfalls zum Erglühen. Baudrimont (*Compt. rend.* 41, 177; *J. B.* 1855, 292).

Diese Eigenschaften des Platins und anderer Metalle hat man in folgenden Weisen zu erklären versucht: 1. Nach Delarive bedeckt sich das Platin an der Luft oder in Sauerstoffgas schon bei gewöhnlicher Temperatur mit einer sehr dünnen Oxydschicht; das hierauf wirkende Wasserstoffgas reducirt ebenfalls schon in der Kälte das Platin unter Wasserbildung. Wirken aber Sauerstoffgas und Wasserstoffgas gleichzeitig auf das Platin, so erfolgen, indem einzelne Stellen abwechselnd bald mit Sauerstoff, bald mit Wasserstoff in Berührung kommen, fortwährend Oxydationen und Reductionen. Das Platin ist daher der Ueberträger des Sauerstoffs auf den Wasserstoff, welche für sich, wegen ihres Gaszustandes, bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander wirken. Die mit dieser Uebertragung verknüpfte Temperaturerhöhung beschleunigt die abwechselnde Oxydation und Reduction des Platins und damit steigt endlich seine Temperatur bis zur Glühhitze, welche die unmittelbare Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff einleitet. — Zur Stütze dieser Ansicht führt Delarive Folgendes an: Platinelektroden, durch welche der Strom abwechselnd in umgekehrter Richtung geht, bedecken sich in Folge der wechselnden Oxydation und Reduction mit feinem Platinstaub; eben so Platindrath, welcher lange Zeit durch in Luft dagegen ausströmendes Wasserstoffgas im Glühen erhalten bleibt, noch rascher bei der Lampe ohne Flamme. — Mit Vergrößerung der Oberfläche nimmt wegen verstärkter Möglichkeit der Oxydation die Wirksamkeit des Platins zu; deshalb wirkt Platinschwamm stärker als Platinblech und noch stärker Platinmohr, für welchen Döbereiner durch dessen Verhalten gegen Wasserstoff und Salzsäure eine reichliche Sauerstoffabsorption nachgewiesen hat. Nach Faraday präparirtes Platinblech absorbirt nach Delarive nur Sauerstoffgas, kein Wasserstoffgas; dieser Sauerstoff soll nicht dem Platin lose anhängen, sondern damit zu einem Oxyd verbunden sein, da er sich nicht durch gelindes Reiben mit Leinwand, sondern nur durch stärkeres oder durch Kochen mit einer das Oxyd lösenden Säure entfernen lasse. Die Angaben Matteucci's und W. Ch. Henry's, daß Platinblech oder -Schwamm umgekehrt etwas Wasserstoff aber keinen Sauerstoff absorbire, erklärt er dahin, daß nicht Absorption des Wasserstoffs sondern Verdichtung desselben durch Wasserbildung in Folge von vorgängiger Oxydation des Platins stattfinde, was indessen nach den neueren Beobachtungen Grahams (S. 39) wohl nicht mehr statthaft ist. — Daß Delarive's Erklärung nicht auf die nichtmetallischen Körper paßt, fällt weniger ins Gewicht, da diese erst über 300° wirken, wobei wahrscheinlich die Temperaturerhöhung allein hinreichend ist, die Verbindung zu vermitteln. — 2. Graham hält es für unzweifelhaft, daß die Fähigkeit des Platins, Wasserstoff zu entzünden, auf der Einschließung des letztern beruhe, wobei er vielleicht polarisirt werde und dadurch eine stärkere Ver-

wandtschaft zum Sauerstoff erhalte. [Der Umstand, daß das Palladium, trotz seines mehrhundertfach größeren Einschließungsvermögens, nicht stärker oxydirend auf den Wasserstoff wirkt als Platin, sondern im Gegentheil etwas schwächer, so wie, daß es, mit Wasserstoff beladen, denselben an der Luft nicht immer, sondern nur bisweilen durch Wasserbildung verliert, spricht einigermaßen gegen die Annahme, daß die Einschließung des Wasserstoffs durch Metalle die einzige Ursache der Entzündungsfähigkeit sei. R.] — 3. Das Platin verdichtet vermöge starker Adhäsion Wasserstoffgas und Sauerstoffgas auf seiner Oberfläche und in diesem verdichteten Zustande sind sie fähig sich zu verbinden. FARADAY u. A. — 4. Das Platin verdichtet auf sich das brennbare Gas in Gestalt einer Hülle, und letzteres ist in diesem verdichteten Zustande fähig, sich bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Sauerstoff zu verbinden. FUSINIARI (*Giorn. di Fisica* 1825, 8, 259). — 5. DULONG u. THÉNARD finden eine Art Zusammenhang und Gegensatz zwischen dem Vermögen der Metalle, die Verbindung einzuleiten und dem, im glühenden Zustande das Ammoniakgas zu zersetzen. Dem Platin, welches ersteres Vermögen am stärksten besitzt, kommt letzteres am wenigsten zu, und das Eisen zeigt erstere Wirkung am schwächsten, letztere am stärksten. — 6. DÖBEREINER und SCHWEIGGER suchen die Erscheinung auf verschiedene Weise aus elektrischen Verhältnissen zu erklären. — 7. OSANN nimmt an, daß Sauerstoff und Wasserstoff polarisirt, in Ozon und Ozonwasserstoff verwandelt werden und dadurch die Fähigkeit erlangen, sich zu verbinden.

Zu 5. Wie bereits (I, 2, 9 unten) angegeben, übertragen verschiedene in Selbstzersetzung begriffene organische Stoffe den Oxydationsproceß auf andere für sich allein unter gleichen Umständen nicht oxydirbare. Die Oxydation des Wasserstoffs bewirken die dort genannten Stoffe (Erbsen, Dammerde u. a.) nur unter folgenden Umständen. Unmittelbar mit dem Knallgas in Berührung, lassen sie das Wasserstoffgas unverändert, und verwandeln nur einen Theil des Sauerstoffs in Kohlensäure. Befinden sich dagegen diese Stoffe unter einer Wasserschicht, über welcher das Knallgas steht, oder werden sie in feuchte Leinwand oder Gaze eingebunden in das Gas gehängt, so veranlassen sie bei etwa 22°, während sie gleichzeitig einen Theil des Sauerstoffs zur Kohlensäurebildung verwenden, langsame Verdichtung des Knallgases. Fäulnißwidrige Mittel, z. B. Kochsalzlösung verhindern die Wirkung. Hinsichtlich des Einflusses gasiger Beimengungen zum Knallgas auf den Gang der Verbindung finden ähnliche Verhältnisse statt wie beim Platinschwamm. SAUSSURE (*N. Bibl. univ.* 13, 380; *J. pr. Chem.* 14, 152). S. auch BECHI (*Compt. rend.* 52, 852).

Zu 6. Nach HOOKE u. ORKNEY (*Gilb.* 20, 143) und N. W. FISCHER (*Scher. Ann.* 3, 123) veranlaßt Wasser, bei gewöhnlicher Temperatur mit Knallgas in Berührung, innerhalb mehrerer Monate dessen Verwandlung in Wasser. Nach DE MARTY nimmt mit Sauerstoff gesättigtes Wasser mehr Wasserstoff, mit Wasserstoff gesättigtes mehr Sauerstoff auf als reines. — SAUSSURE (*Gilb.* 47, 180) konnte keine Verminderung des Knallgases durch Berührung mit Wasser wahrnehmen, nachdem letzteres sich einmal damit gesättigt hatte.

Die rasche Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff erfolgt unter schwacher Licht- und lebhafter Wärme-Entwicklung und kann dienen, eine der höchsten Temperaturen hervorzubringen. Strömt die eine Gasart in die andere, so zeigt sich nur eine ruhige, blasse, blaue Flamme an der Stelle der Berührung; waren beide Gasarten vorher gemengt, so pflanzt sich die Verbindung, welche an einem Orte eingeleitet wurde, wegen der innigen Mengung der Gase mit großer Geschwindigkeit fort und bewirkt wegen der bedeutenden Elasticität des weißglühenden Wasserdampfes lebhaften Knall und Zerschmetterung minder starker Gefäße.

Unter *Lumen philosophicum* versteht man die geräuschlose Flamme des aus einer Röhre in die Luft ausströmenden und hier entzündeten Wasserstoffgases; ein darüber gehaltenes Glas beschlägt mit Wasser.

Hält man über das Lumen philos. eine unten offene, oben offene oder geschlossene Glasglocke, Glasröhre oder Glaskugel, so läßt sich häufig ein anhaltender Ton hören. Dies ist die zuerst von DELUC u. MUSSIN-PUSCHKIN beschriebene *chemische Harmonika*. Diesen Ton, welcher auch beim Umwickeln der Röhre mit einem Tuch

stattfindet, desgleichen über 100°, also bei einer Temperatur, bei welcher das gebildete Wasser Dampfgestalt behält, und welchen, wenn gleich zum Theil nicht so lebhaft, auch andere brennbare Gasarten, wie Kohlenoxyd, ölbildendes Gas, Sumpfgas, Schwefelwasserstoff, Arsenwasserstoff, Weingeist- u. Aetherdampf erzeugen, leitet Faraday (*Ann. Chim. Phys.* 8, 363), davon ab, daß in der Glocke ein stärkerer Luftstrom stattfinde, daß hierdurch kleine Antheile der Luft mit dem Wasserstoffgase zu kleinen Mengen Knallgas gemengt werden, die bei ihrer Entzündung kleine, sich schnell und regelmäßig folgende Explosionen erzeugen. — Auch ein Gemenge von 3 M. Wasserstoffgas und 1 M. Luft in einer Flasche mit nach unten gehaltener Öffnung angezündet und langsam abbrennend, giebt bei geeigneter Form der Flasche einen ähnlichen Ton. Geiger. — S. auch Wheatstone (*Phil. Trans.* 1834. 586). Schaffgotsch (*Pogg.* 100, 352. — 101, 471. — 102, 627; *Ph. J.* 1857, 99). Tyndall (*Phil. Mag.* [4] 13, 473; *Ph. J.* 1857, 100). Schrötter (*Wien. Akad. Ber.* 24, 18; *Ph. J.* 1857, 101). Terquem (*Compt. rend.* 66, 1037; *J. B.* 1868, 81).

Die Wasserstoffflamme wird bei 10 Atmosphären Druck leuchtend. Frankland (*Ann. Pharm. Suppl.* 6, 308).

Das *Knallgas* erzeugt beim Entzünden damit gefüllter Seifenblasen unter allen Gasgemengen den heftigsten Knall und treibt, in der Luftpistole entzündet, den Pfropf mit grosser Gewalt heraus. In einem eingeschlossenen Raume, z. B. im *Volta-schen Eudiometer*, durch den elektrischen Funken entzündet, verpufft es ohne alles Geräusch, mit blitzartigem Lichtscheine und in einer starken, trockenen, geschlossenen Glaskugel mit blendendem Lichte. Döbereiner (*Schw.* 62, 87). — Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung im Knallgase beträgt in geschlossenen Gefäßen 34 Meter in der Secunde. Die Verbrennung des entzündeten Gases ist nicht sofort eine vollständige, da die einer vollständigen Verbrennung entsprechende Temperatur zu hoch sein würde, als daß Sauerstoff und Wasserstoff sich dabei verbinden könnten; das Temperaturmaximum ergab sich im Mittel zu 2844°; es waren demnach im Augenblicke, wo es erreicht wurde, 0,337 der ganzen Gasmenge verbrannt; erst nachdem Abkühlung unter die Maximaltemperatur eingetreten ist, verbindet sich ein weiterer Antheil des Knallgases, und so schreitet die Verbrennung fort, bis sie bei der Temperatur, bei welcher der Wasserdampf ohne alle Zersetzung bestehen kann, ihr Ende erreicht. Bunsen (*Pogg.* 131, 161; *J. B.* 1867, 39).

Das Knallgas dient im Knallgasgebläse zur Erzeugung der höchsten Temperatur, die man auf Gegenstände von einiger Größe anwenden kann. Die sehr blasse Flamme desselben verbreitet beim Hineinhalten eines festen Körpers blendendes Licht. Leitet man den entzündeten Knallgasstrom unter Wasser, so brennt er, nach Skidmore, in Gestalt einer Kugel fort und schmilzt in dieselbe gehaltene Dräthe.

S. über das Knallgasgebläse: Hare (*Ann. Chim.* 45, 113; *Gilb.* 55, 43. — *Phil. Mag.* 50, 106; *Scher. Ann.* 3, 250; *Sill. am J.* [2] 4, 37; *Phil. Mag.* [3] 31. 356). Brooke (*Ann. Phil.* 7, 367). Newman (*Quart. J. of Sc.* 1, 65; 2, 379; *Gilb.* [illegible] 1 u. 7; *Schw.* 18, 228). Clarke (*Quart J. of Sc.* 2, 104. — *Ann. Phil.* 8, 313 u. 357. — 9, 89, 162, 194 u. 326. — 10, 133 u. 373; 17, 419; zum Theil auch *Schw.* 21, 3[illegible] *Gilb.* 62, 247 u. 339; *Scher. Ann.* 3, 221). Faraday (*Quart. J. of Sc.* 2, 461; *Schw.* 18, 337). Lampadius (*Schw.* 19, 319). Ridolfi (*Schw.* 20, 218). Pfaff (*Schw.* [illegible] 385). Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* 14, 302). Chodkiewicz (*Scher. Ann.* 3. [illegible]). Cooper (*Scher. Ann.* 5, 245). Hübenthal (*Scher. Ann.* 5, 245). Parrot (*Scher. Ann.* 3, 239. — 7, 280. — *Pander Beitr. zur Naturgesch.* 1, 50). Skidmore (*Sill. am.* [illegible] 5, 347; *Schw.* 39, 359). Home, Edwards, Beale, Clarke, Gray, Booth, Os[illegible] Barchard u. A. (*Ann. Phil.* 8, 470. — 9, 167, 252, 253, 402, 481 u. 483. — [illegible] 66, 67 u. 366. — Ausz. *Gilb.* 62, 270). Watt (*Ann. Phil.* 11, 386). Leeson (*Ann. Phil.* 14, 234). Schmidt (*Gilb.* 66, 84). Herrmann u. Bischof (*Schw.* 56. 1[illegible]). Rutter (*Phil. Mag. J.* 1, 470). Hemming (*Phil. Mag. J.* 1, 32). Bischof (*J. pr. Chem.* 14, 129). Daniell (*Phil. Mag. J.* 2, 57; *Pogg.* 25, 635). Ineichen (*Pogg.* 95. 3[illegible]). Deville u. Debray (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, 385; *Ann. Pharm.* 114, 78).

Reindarstellung von Wasser. Kein in der Natur vorkommendes Wasser ist vollkommen rein; selbst das in reinen Gefäßen aufgefangene Regen- und Schneewasser enthält, besonders zu Anfang des Regens, fremde Substanzen, die als Staub oder Dampf in der Luft vorhanden sind. Ammoniak, salpetrige und Salpetersäure, Chlor, Schwefelsäure, Kalk, Natron, Ka[illegible]

Magnesia, organische Materie sind von vielen Beobachtern darin gefunden worden. Nach Chatin (*Compt. rend.* 32, 669), auch nach E. Marchand (*Instit.* 1852, 116), soll Regenwasser auch Jod enthalten, nach Letzterem auch Brom; Macadam (*Chem. Soc. Qu. J.* 6, 166. — *Edinb. phil. J.* 53, 315) und Martin (*Compt. rend*, 37, 487) fanden es jedoch nie, Barral (*Compt. rend.* 34, 283 u. 824. — 35, 427) nur einmal. Schönbein (*N. Repert. Pharm.* 18, 364), W. Struve (*Compt. rend.* 68, 1551) und W. Schmid (*J. pr. Chem.* 107, 60) fanden geringe Mengen Wasserstoffhyperoxyd; Houzeau (*Compt. rend.* 66, 314) fand es nicht.

Destillation des Quellwassers oder Regenwassers in metallenen Gefäßen, am besten aus einer kupfernen Blase mit kupfernem oder silbernem Helm und Kühlrohre reinigt dasselbe von nicht flüchtigen Theilen; *destillirtes Wasser*. — Das Kupfer darf nicht mit Blei gelöthet sein, da sonst das Wasser Bleioxyd daraus aufnimmt. Aus gläsernen Gefäßen nimmt es Alkali und andere Stoffe auf. — Aus Wasser, welches Chlormagnesium gelöst enthält, kann Salzsäure übergehen, wenn die Blase nicht etwas Kalkhydrat hält, wodurch zugleich die Kohlensäure des Wassers zurückgehalten wird. Hierdurch kann andrerseits eine Verunreinigung des destillirten Wassers mit Ammoniak eintreten, wenn das angewandte Wasser ein Ammoniaksalz enthält, wodurch eine nochmalige Destillation mit wenig Schwefelsäure nöthig wird. Diese dient auch bei Wasser, welches flüchtige Ammoniaksalze, wie kohlensaures Ammoniak enthält. — Destillirtes Wasser ist fast stets ammoniakhaltig. Bohlig (*Ann. Pharm.* 125, 21). — Sorgfältig destillirtes Regen- oder Quellwasser läßt sich zwar unmittelbar nach seiner Bereitung ohne Rückstand verdampfen; es enthält aber flüchtige organische Substanzen, die mit der Zeit von selbst, oder durch Salpetersäure oder Salzsäure sogleich, sich in nicht flüchtige verwandeln, so daß das Wasser nach mehrtägigem Stehen, oder nach Zusatz einer jener Säuren sogleich, beim Abdampfen einen gelblichen verbrennlichen Rückstand läßt. Man kann die organische Substanz durch Ueberleiten des Wasserdampfes über glühendes Kupferoxyd zerstören; zweckmäßiger verfährt man jedoch, um *völlig reines Wasser* zu erhalten, in folgender Weise: Man digerirt Quellwasser 24 Stunden mit 4 bis 5 Proc. einer gesättigten Lösung von mangansaurem Kali, füllt damit unter fernerem Zusatz von etwas wässrigem mangansauren Kali und eben so viel Kalilauge eine Destillirblase zu $^4/_5$ an und destillirt unter Anwendung eines mit Diaphragmen versehenen Helmes anfangs vorsichtig, dann, nach Beendigung des zuerst auftretenden Schäumens, rascher und fängt, nachdem $^1/_{20}$ des Wassers übergegangen ist, das folgende auf. Nöthigenfalls destillirt man nochmals unter Anwendung einer Platinkühlröhre. — Regenwasser giebt auf diese Weise ein ammoniakhaltiges Destillat, welches man daher unter Zusatz von etwas saurem schwefels. Alkali zum zweitenmal destilliren muß. Stas (*Unters. über d. Ges. d. chem. Proport. etc., übers. v. Aronstein*, Leipzig 1867, 110; *J. B.* 1867, 134).

Nur durch lange fortgesetztes Kochen kann man den größten Theil der Luft, d. h. Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure, aus dem Wasser austreiben; *ausgekochtes Wasser*. — Dasselbe muß, um luftfrei zu bleiben, in Flaschen eingeschmolzen werden. Man läßt es noch kochend in eine Arzneiflasche treten, deren Hals zu einer Spitze ausgezogen ist, erhält es in der Flasche noch eine halbe Stunde lang im ruhigen Sieden und schmilzt dann die Spitze, auf der ein vulkanisirtes Kautschukröhrchen steckt, an einer zuvor verengten Stelle mit dem Löthrohre ab, nachdem man zuvor die Kautschukröhre durch Zusammenpressen mit den Fingern verschlossen hat. Bunsen (*Gasom. Meth.*, 151). — Der beim Sieden von vorher ausgekochtem und unter der Luftpumpe erkaltetem Wasser gebildete Dampf hinterläßt, wie lange auch das Sieden fortgesetzt werde, bei der Verdichtung stets ein kleines Bläschen Stickgas. Völlig stickstoffreies Wasser ist wahrscheinlich gar nicht zu erhalten. Grove (*Chem. Soc. J.* [2] 1, 263; *J. B.* 1863, 57).

Eigenschaften. Gesteht bei 0° zu Eis, läßt sich aber unter Umständen weit unter diese Temperatur abkühlen, bevor es zu erstarren beginnt, wobei es dann sogleich sich auf 0° erwärmt. — Im luftverdünnten Raum beginnt das Wasser erst mehrere, bis zu 12 Grad unter 0 zu erstarren. Schrötter (*Wien. Akad. Ber.* 10, 527; *J. B.* 1853, 80). — Brunnenwasser,

in einem Glaskolben gekocht, bleibt, wenn der Kolben noch heiß mit Baumwolle lose verstopft wird, bei — 6 bis — 9° flüssig, erstarrt aber sofort theilweise beim Wegnehmen der Baumwolle, indem der zutretende Staub der Luft die Krystallisation einleitet. H. SCHRÖDER (*Ann. Pharm.* 109, 45; *J. B.* 1858, 51). — In Haarröhrchen von 0,10 Zoll Durchmesser gefriert es erst bei —13°, in solchen von 0,005'' unter —15°. SORBY (*Phil. Mag.* [4] 18, 105; *J. B.* 1859, 67). — Alle Kräfte, welche die Umstellung der Theilchen erschweren, begünstigen das Flüssigbleiben des Wassers unter 0°; daher bleibt es in Haarröhrchen und in dünnen Schichten zwischen zwei Glasplatten unter 0° flüssig. — Durch Absperren des Wassers, so daß es sich nicht ausdehnen kann, läßt sich das Gefrieren des Wassers, bis zu — 3° wenigstens, verhindern. Durch hinlänglich starken Druck läßt sich Eis bei — 18° zu flüssigem Wasser umwandeln. MOUSSON (*Pogg.* 105, 161; *J. B.* 1858, 69). — Der Gefrierpunct des Wassers erniedrigt sich bei einem Druck von n Atmosphären um n Mal 0,0075°. J. THOMSON (*Edinb. Trans.* 16; *J. B.* 1850, 47). Diese Berechnung wurde bestätigt durch Versuche bei 8,1 und 16,8 Atm. Druck, welche den Gefrierpunct um 0,059° und 0,129° erniedrigten, während die Formel 0,061° und 0,126° verlangt. W. THOMSON (*Phil. Mag.* [3] 37, 123; *J. B.* 1850, 47).

Hexagonal und zwar rhomboëdrisch. Polkante von R = 120°, CLARKE, = 117° 23', BOTZENHARDT. GALLE findet aus der Berechnung optischer Erscheinungen in der Atmosphäre eine Pyramide, deren Mittelkante = 59° 21'. Gewöhnliche Form: hexagonales Prisma mit Basis. Im Schnee in der Form von Zwillings- und Drillingsgestalten, welche sechsseitige Sterne bilden. GEINITZ hat Schneesterne von tetragonaler Form beobachtet; demnach wäre also Eis dimorph. In dünnen krystallinischen Ueberzügen, welche hexagonalen Habitus zeigen, auf Fensterscheiben; im Reif als hexagonale Tafeln. Stalaktische Formen als Tropfeis. In kugligen, halbkugligen und pyramidalen Körnern und Stücken, die oft aus concentrischen Schalen durchsichtigen und schneeartigen Eises bestehen, als Hagel. Körnig in oft sehr unsymmetrischen Gestalten als Firn- und Gletschereis; SONKLAR zeigte durch optische Untersuchungen, daß jedes Korn ein Individuum ist. BREWSTER zeigte durch Untersuchung der Polarisationserscheinungen, daß die Eisdecken der Seeen und Flüsse aus stengligen Individuen zusammengesetzt sind, deren Hauptaxen parallel und senkrecht zur Oberfläche der Eisdecke stehen. — Die Hauptachse der Eiskrystalle steht senkrecht zur Abkühlungsfläche. BERTIN (*Instit.* 1864, 208; *J. B.* 1864, 125). — Härte = 1, 5.

Aus Salzlösungen scheidet sich reines Eis aus, welches Salz oder Salzlösung nur anhaftend oder eingeschlossen enthält. RÜDORFF (*Pogg.* 116, 55; *J. B.* 1862, 20). Das Meereis ist salzfrei; bei fractionirtem Schmelzen sind nur die ersten Antheile Wasser salzhaltig. ROBINET (*J. Pharm.* [3] 45, 214; *J. B.* 1864, 126). Spec. Gew. 0,950 ROGER u. DUMAS; 0,9268 OSANN (*Kastn. Arch.* 19, 95); 0,918 BRUNNER (*Pogg.* 64, 113); 0,9175 bis 0,9178 DUFOUR (*N. Arch. phys. nat.* 8, 89; *J. B.* 1860, 60. — *Compt. rend.* 34, 1079; *J. B.* 1862, 45); 0,922 gegen Wasser von + 4°. DUVERNOY (*Pogg.* 117, 454; *J. B.* 1862, 45). Das Wasser dehnt sich beim Gefrieren nahezu um 1/10 aus, KOPP (*Ann. Pharm.* 93, 129; *J. B.* 1855, 44); fast genau um 1/11 DUFOUR; um 0,09195 PLÜCKER u. GEISSLER. — Das Eis ist farblos und durchsichtig, in großen Massen blau, leitet schlecht die Wärme, nicht die Elektricität und wird durch Reiben elektrisch.

Das Eis schmilzt über 0° C., 0° R., + 32° F. zu Wasser. Spec. Gew. = 1,000. 1 Par. Würfelfuß wiegt bei 8° 70 Pfund, 223 Gran altfranz.; 1 Würfeldecimeter (Liter) wiegt bei 4°,44 C. 1000 Gramm, LEFÈVRE-GINEAU; 1 rheinl. Würfelfuß wiegt bei 20° C. 64,963 Pfund kölnisch, SCHMIDT; 1 engl. Würfelfuß wiegt bei 13°,2 C. 998,74 Unzen Avoirdupois, ROBISON; 1 engl. Würfelzoll wiegt bei 15°6 C. 252,506 Gran, SCHUCKBURGH (*Schw.* 11, 59); 1 Würfelcentimeter

wiegt bei 4° C. 1 Gramm. Vgl. Weber (*Pogg.* 18, 608), Kupffer (*J. pr. Chem.* 22, 62). — Das Wasser ist am dichtesten bei etwa + 4° C. Da das Glasgefäß, in welchem das Wasser enthalten ist, auch unter 4° fortfährt sich zusammen zu ziehen, während das Wasser sich ausdehnt, so läßt sich die Temperatur des Dichtigkeitsmaximums nicht unmittelbar beobachten, sondern nur aus dem Gange der beobachteten Zusammenziehung berechnen. Es existiren darüber folgende Angaben:

Dichtigkeitsmaximum.	
Bei + 2°, 22	Dalton.
„ 3°, 68	Neumann (*Pogg.* 113, 382).
Bei etwa 3°, 8	Plücker u. Geissler (*Pogg.* 86, 238).
Bei 3°, 86	Frankenheim (aus Pierre's Versuchen ber. *Pogg.* 86, 451).
„ 3°, 87	Hagen (*Abh. Berl. Akad.* 1855, *mathem. Abth.* 1).
„ 3°, 89	Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* 2, 130).
„ 3°, 89	Blagden u. Gilpin.
„ 3°, 9	Hällström (*Pogg.* 34, 220).
„ 3°, 945	Joule u. Playfair (*Phil. Mag* [3] 30, 41).
„ 3°, 99	Charles.
„ 4°, 0	Despretz (*Ann. Chim. Phys.* 70, 45).
„ 4°, 07	Rossetti (*Ann. Chim. Phys.* [4] 10, 461).
später 4, 04	
Bei etwa 4°, 08	Kopp (*Pogg.* 72, 1).
Bei 4°, 35	Hope.
„ 4°, 44	Lefevre-Gineau; Rumford.
„ 5°, 55	Crichton.

Wenn das Wasser bei Temperaturen unter 0° flüssig bleibt, so fährt es fort sich auszudehnen. 1 Maß Wasser bei 4° nimmt ein: bei 0° den Raum = 1,000137, bei — 10° = 1,0019045, Weidner (*Pogg.* 129, 459; *J. B.* 1866, 100); bei 0° = 1,0001269, bei — 9° = 1,0016311, Despretz; bei 0° = 1,0001183, bei — 10° = 1,0001804. Pierre. Nach Rossetti ist das Dichtigkeitsmaximum bei 4°,07 = 1,0001340. — 1 Maß Wasser bei 0° ist bei 100° = 1,043, Kopp (*Ann. Pharm.* 93, 123), = 1,04297, Kremers (*Pogg.* 114, 41; *J. B.* 1861, 62), = 1,043105, H. L. Buff (*Ann. Pharm. Suppl.* 4, 123). — Der Ausdehnungscoefficient des Wassers zwischen 100 u. 200° ist = 1 + 0, 00010867875 t + 0,0000030073653 t² + 0,00000000028730422 t³ — 0,0000000000066457031 t⁴. Hirn (*Ann. Chim. Phys.* [4] 10, 32, 90). — Tabellen über die Dichtigkeit des Wassers bei verschiedenen Temperaturen von Hällström (*Ann. Chim. Phys.* 28, 56), von Munckewiz (*Pogg.* 19, 135), von Frankenheim (*Pogg.* 86, 451), von Weidner (*Pogg.* 129, 300), von Rossetti (*Ann. Chim. Phys.* [4] 18, 372 u. 375). — Das Wasser ist sehr wenig zusammendrückbar. Nach Örstedt (*Ann. Phil.* 20, 236; *Pogg.* 9, 603) für jede Atmosphäre bis zu 70 Atmosphären um 0,000045; nach Canton durch 1 Atmosphäre um 0,000044; nach Grassi (*Ann. Chim. Phys.* [3] 31, 437) nimmt die Zusammendrückbarkeit des Wassers bei steigender Temperatur ab; er fand für 1 Atmosphäre bei 0° = 0,0000503; bei 10,8° = 0,0000480; bei 35° = 0,0000456; bei 53,3° = 0,0000441. Rankine (*Phil. Mag.* [4] 1, 548; *J. B.* 1851, 79) hat aus Grassi's Versuchen berechnet, dass die Zusammendrückbarkeit des Wassers umgekehrt proportional ist der Dichte, multiplicirt mit der Temperatur, vom absoluten Nullpunct ab gemessen. S. auch Perkins (*Ann. Phil.* 17, 135 u. 222; *Pogg.* 9, 554); Buff (*Gilb.* 72, 161); Colladon u. Sturm (*Ann. Chim. Phys.* 35, 113; *Pogg. Ann.* 12, u. 161). Bei raschem Zusammenpressen zeigt das Wasser ein Blitzen. Dessaignes.

Das Wasser siedet unter 0,760 Meter Druck bei 100° C., 80° R., 212° F., 0° D. und nimmt als Dampf den 1700-fachen Raum ein. Es ist in dünneren Schichten farblos, in dickeren blau. Schon eine Schicht von 2 Metern Dicke erscheint blau. Abweichungen von dieser Farbe rühren von Beimengungen oder gefärbtem Untergrunde her. Bunsen (*Ann. Pharm.* 72, 44; *J. B.* 1847—48, 1236). Die bei den Gewässern vorkommenden Abweichungen von der blauen Farbe rühren hauptsächlich von Humussubstanzen her, deren Löslichkeit durch Alkaligehalt des Wassers bedingt ist. Im Allgemeinen nähert sich die Farbe des Wassers um so mehr dem Braun, je weicher, dem Blau, je härter es ist. Wittstein (*Pharm. Vierteljahrsschr.* 10, 342; *J. B.* 1861, 103).

			Dumas. Mittel.	Erdmann u. Marchand. Mittel.	Berzelius u. Dulong. Mittel.		Maß.	Sp. Gew.
2 H	2	11,11	11,11	11,13	11,1	Wasserstoffgas	2	0,13852
O	16	88,89	88,89	88,87	88,9	Sauerstoffgas	1	1,10564
H^2O	18	100,00	100,00	100,00	100,0	Wasserdampf	2	1,24416
							1	0,62208

[Ein Aequivalent Wasser = HO = 9.]

Zersetzungen. 1. Durch Elektricität in Wasserstoffgas und Sauerstoffgas. — Auch Wasserdampf wird durch elektrische Funken zerlegt. Perrot (*Compt. rend.* 46, 180. — 47, 359).

2. Durch Hitze. Wasserdampf wird durch einen elektrisch glühenden Platindrath zersetzt. Ein Platinkügelchen, beinahe zum Schmelzen erhitzt und in Wasser getaucht, entwickelt Knallgas. Grove (*Phil. Mag.* [3] 31, 20, 91, 96; *J. B.* 1847—48, 326). — Das theilweise Zerfallen (die Dissociation) des Wasserdampfes beginnt schon bei Silberschmelzhitze; über 2500° ist die Zersetzung vollständig. [Vgl. jedoch Bunsen I, 2, 48.] Beim Eingießen von geschmolzenem Platin in Wasser entwickelt sich reichlich Knallgas. H. Deville (*Compt. rend.* 45, 857; *J. B.* 1857, 58. — *N. Arch. ph. nat.* 9, 51; *J. B.* 1860, 25. — *Compt. rend.* 56, 195; *J. B* 1863, 27).

3. Die Metalle der Alkalien nehmen bei gewöhnlicher Temperatur, Kohlenstoff, die Metalle der Erden, sowie Molybdän, Chrom, Uran, Mangan, Zink, Zinn, Kadmium, Eisen, Kobalt und Nickel nehmen in schwächerer, endlich Antimon, Wismuth, Blei und Kupfer in stärkerer Glühhitze den Sauerstoff des Wassers auf unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Bei Gegenwart von verschiedenen Säuren erfolgt diese Zersetzung des Wassers schon bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur durch die meisten Erdmetalle, sowie durch Mangan, Zink, Kadmium, Zinn, Eisen, Kobalt und Nickel.

4. Chlor vereinigt sich bei Einwirkung des Lichtes oder in der Glühhitze, nach D. Müller (*Compt. rend.* 40, 906) schon bei 120°, mit dem Wasserstoff des Wassers, wodurch der Sauerstoff frei wird.

5. Beide Bestandtheile des Wassers treten in neue Verbindungen beim Erhitzen mit Phosphor oder Schwefel über 200°, oder beim Zusammenbringen des Wassers mit Chlorphosphor, Phosphorkalium u. a.

Verbindungen. A. *Proportionirte Verbindungen (gewässerte Stoffe).*

a. *Mit einfachen Stoffen.* Das Hydrat des Chlors und des Broms, 5 At. Wasser haltend.

b. *Mit Säuren.* *α. Säurehydrate.* Das Wasser verbindet sich mit den wasserfreien Sauerstoffsäuren oder Anhydriden zu den eigentlichen Säuren oder Säurehydraten, jedoch stets unter Umlagerung der Atome. $H^2O + N^2O^5 = 2(H.O.NO^2)$. — $H^2O + SO^3 = H^2.O^2.SO^2$. — $3H^2O + P^2O^5 = 2(H^3.O^3.PO)$

β. Krystallwasser haltende Säuren. Mehrere Säurehydrate vereinigen sich weiter mit Wasser zu krystallischen Verbindungen, z. B. krystallisirte Schwefelsäure $H^2.O^2.SO^2$, H^2O.

c. *Mit basischen Oxyden.* *α.* Die *Hydrate der Salzbasen* sind den Säurehydraten analog zusammengesetzt. $H^2O + K^2O = 2(K.O.H)$. — $H^2O + BaO = Ba.O^2.H^2$. — $Fe^2.O^6.H^6 = Fe^2O^3 + 3H^2O$.

β. Krystallwasser haltende Salzbasen. Aus der wässrigen Lösung mehrerer Alkalien schießen wasserhaltige Krystalle an; z. B. Kalikrystalle (K.O.H, 2 H^2O), Barytkrystalle (Ba. $O^2.H^2$, 8 H^2O). Diese Krystalle schmelzen bei

gelinder Wärme, geben ihr Krystallwasser ab und lassen das Hydrat zurück.

d. *Mit einfachen und Doppelsalzen.* — Diese Verbindungen, welche je nach der Natur der Salze und den Umständen von 1 bis 24 At. Wasser halten können, entstehen: 1. Wenn man das gepulverte trockne Salz mit der nöthigen Wassermenge zusammenmengt; der feuchte Brei, welcher ein mechanisches Gemenge ist, erhärtet mit dem Uebergang des Wassers in die chemische Verbindung oft unter deutlicher Wärmeentwicklung zu einem trocknen festen Körper. — Entwässerter Gyps giebt mit Wasser eine feste Masse; entwässertes Glaubersalz erhitzt sich mit Wasser mäßig, entwässerter Kupfervitriol nach Graham bis zu 135°. — 2. Wenn man die entwässerten Salze im gepulverten Zustande der Luft längere Zeit darbietet; sie nehmen aus derselben unter günstigen Umständen meistens ihren vollen Gehalt an Krystallwasser auf. — Geglühtes kohlensaures Natron schwefels. Magnesia, schwefels. Zinkoxyd und Nickeloxyd, pyrophosphors. Natron nehmen ihr Krystallwasser vollständig wieder auf. — 3. Wenn man die Salze aus der wässrigen Lösung krystallisiren läßt. Dasselbe Salz kann je nach der Temperatur und Concentration ohne und mit Wasser anschießen, und in letzterem Falle mit einer kleinern oder größern Anzahl von Wasseratomen. Je heißer und je concentrirter die Lösung ist, desto geringere Neigung hat das Salz, Wasser aufzunehmen; je kälter und verdünnter die Lösung, desto wasserreichere Krystalle entstehen. Mit dem verschiedenen, nach bestimmten Atomverhältnissen sich ändernden Wassergehalt ändern sich Krystallform und andere Eigenschaften; so nimmt Härte und Dichtigkeit eines Salzes mit steigendem Wassergehalt ab. — Der salpetersaure Strontian krystallisirt bei warmem Abdampfen der wässrigen Lösung wasserfrei in regelmäßigen Oktaedern, aus verdünnterer Lösung in der Kälte in schiefen rhombischen Säulen mit 5 At. Wasser. — Das Krystallwasser ist wohl zu unterscheiden von dem zufällig in wechselnder Menge in den Salzen eingeschlossenen Verknisterungswasser, welches auf deren Form keinen Einfluß hat.

Die Salze, welche Krystallwasser enthalten, verlieren dasselbe: 1. durch Erwärmen. Die meisten, besonders die wasserreicheren lösen sich bei raschem Erhitzen in ihrem Krystallwasser ganz oder größtentheils auf; sie kommen in wässrigen Fluß; das Wasser verdampft dann unter Kochen und treibt, wenn das geschmolzene Salz zähe ist, dasselbe zu einer schwammigen Masse auf (Borax, Alaun). Andere, weniger Wasser haltende, oder weniger darin lösliche Salze (Gyps, schwefelsaures Kadmiumoxyd) verwandeln sich beim Erhitzen unter Beibehaltung ihrer Gestalt, von außen nach innen fortschreitend, in eine undurchsichtige zerreibliche Masse. Nur wenige wasserhaltige Salze zeigen beim Erhitzen Verknistern.

2. Die *verwitternden* oder *fatiscirenden* Salze verlieren ihr Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn sie sich in Luft von einem gewissen Grade der Trockenheit befinden, und gehen hierbei in denselben undurchsichtigen, zerreiblichen Zustand über. — Die Affinität des Salzes zum Wasser wird hierbei überwunden durch die disponible Spannkraft des Wasserdampfes, d. h. durch den Unterschied zwischen dem Druck des in der Luft bereits enthaltenen Wasserdampfes und der dem Wasser bei der obwaltenden Temperatur zukommenden Dampfspannung. Je fester daher ein Salz sein Krystallwasser zurückhält, desto größer muß dieser Unterschied sein. — Manche Salze verwittern nur dann, wenn ihre Oberfläche verletzt ist, wo das Verwittern von der geritzten Stelle ausgeht; so halten sich kohlens., phosphors. und schwefels. Natron in unverletztem Zustande Jahre lang in einer offenen Schale. Faraday (*Pogg.* 33, 186).

3. Auch Einsenken der wasserhaltigen Krystalle in Flüssigkeiten, welche das Salz nicht lösen, aber Affinität zum Wasser haben, führt sie

in einen undurchsichtigen, verwitterten Zustand über. — Eisenvitriol unter Vitriolöl oder Weingeist.

Wenn ein Salz mehrere Atome Krystallwasser hält, so ist bisweilen das eine Atom mit grösserer Kraft gebunden, als die übrigen. Dieses inniger gebundene Wasser, welches durch Salze ersetzt werden kann, unterscheidet GRAHAM (*Ann. Pharm.* 20, 141) von dem eigentlichen Krystallwasser und dem durch Basen ersetzbaren basischen Wasser als *salinisches Wasser* oder *Constitutionswasser*. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 26, 144) nennt es *Halhydratwasser*. — Bittersalz ($Mg.O^2.SO^2$, 7 H^2O) verliert 6 At. Wasser schon bei 132°, das siebente erst bei 238°. — Dieses Constitutionswasser ist nur als inniger gebundenes Krystallwasser zu betrachten, so wie die 5 At. Wasser im oktaedrischen Borax inniger gebundenes Krystallwasser sind, als die weiteren 5 Atome, die beim gewöhnlichen Borax hinzutreten. GMELIN. — ERLENMEYER (*Deutsche Ges.* 2, 249) betrachtet die Halhydratwasser enthaltenden Salze nicht als neutrale Salze im gewöhnlichen Sinne, sondern als einerseits basische, andererseits saure Salze, d. h. als Salze, welche sowohl an der Säure als an der Basis Hydroxyle enthalten, die noch nicht zur Anhydridbildung (Neutralisation) gelangt sind. Das seines Krystallwassers beraubte Bittersalz z. B. würde sein: $H.O.SO^2.O.Mg.O.H$. Beim Austreiben des Halhydratwassers durch Erhitzen entsteht neutrales Salz im gewöhnlichen Sinne. $H.O.SO^2.O.Mg.O.H = H^2O + Mg.O^2.SO^2$. Die Ersetzung des Halhydratwassers durch ein Salz geschieht in folgender Weise: $H.O.SO^2.O.Mg.O.H + KCl = H^2O + K.O.SO^2.O.MgCl$. — In anderen Salzen ist Basenhydrat- und Halhydratwasser zugleich enthalten, z. B. im Fibroferrit:

$$\begin{array}{c} O.H\ O.H \\ H.O.\ SO^2.\ O.\ Fe.\ Fe.\ O.\ SO^2.\ O.H,\ 7\ H^2O \\ O.H\ O.H \end{array}$$

B. *Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen, mit überschüssigem Wasser. Wässrige Auflösungen, wässrige Stoffe.* Das Wasser nimmt mehrere einfache Stoffe, wie Jod, Brom, Chlor, die meisten Säuren, die Alkalien, viele Salze und Doppelsalze, so wie organische Verbindungen in sich auf und bildet damit, je nach dem Verhältnisse, *concentrirtere* und *verdünntere* Lösungen. Sie lassen sich in solche trennen, bei welchen das Wasser einen gasförmigen Körper, und in solche, bei welchen es einen tropfbar flüssigen oder festen Körper in sich aufnimmt.

a. Das Wasser verschluckt sämmtliche Gasarten.

1 Maß Wasser absorbirt bei 0° Maße Gas:

Gas	Maße	Beobachter	Gas	Maße	Beobachter
Stickstoff	0,02035	BUNSEN u. PAULI	Ammoniak	1049,63	CARIUS
Wasserstoff	0,01930	„ „	Chlor (bei 10°)	2,5852	BUNSEN u. SCHÖNFELD
Sauerstoff	0,04114	„ „	Fluorborgas	700	J. DAVY
Kohlensäure	1,7967	„ „	Salzsäuregas	525,202	DEICKE
Kohlenoxydgas	0,03287	„ „	„	516	THOMSON
Stickoxydul	1,3052	„ „	Chloroxydgas	über 7	STADION
Sumpfgas	0,05449	„ „	Cyangas	4,5	GAY-LUSSAC
Oelbildendes Gas	0,2563	„ „	Selenwasserstoff	über 3	BERZELIUS
Aethyl	0,03147	„ „	Phosphorwasserst.	0,1122	DYBKOWSKY
Methyl	0,0871	„ „	„	0,125	DALTON
Atmosph. Luft	0,02471	„ „	Stickoxydgas	0,037	DALTON
Schwefelwasserst.	4,3706	BUNSEN u. SCHÖNFELD	„	0,050	W. HENRY
Schweflige Säure	79,789	„ „	„	0,042	SAUSSURE

Die Absorptionscoëfficienten der einzelnen Gase s. bei diesen; über die Gesetze der Absorption etc. Bd. I, 1. Die Verbindung eines Gases mit Wasser besitzt ein größeres Volum, als das Wasser für sich, und meist ein größeres, seltener, wie beim Ammoniak, ein geringeres spec. Gew., als das reine

Wasser. Je specifisch schwerer das Gas, um so schwerer ist auch seine Verbindung mit Wasser. In dieser Verbindung hat das Gas die Gasgestalt verloren und tropfbare angenommen, wie durch Compression für sich; sie kann als Verbindung einer weniger flüchtigen mit einer flüchtigeren Flüssigkeit angesehen werden. GRAHAM.

b. Die Auflösung tropfbarflüssiger und fester Körper in Wasser erfolgt theils unter Wärmeentwicklung, theils unter Wärmeabsorption. — Körper, welche aus der Luft das dampfförmige Wasser an sich ziehen, um sich darin aufzulösen, sind *zerfließende, deliquescirende Körper*. Diese Zerfließbarkeit hängt von dem Feuchtigkeitsgrade und der Temperatur der Luft ab. Manche Salze verwittern in trockner, zerfließen in feuchterer Luft.

Diejenigen unter A und B, b begriffenen Körper, welche besonders große Affinität zum Wasser haben, wie Kali- und Natronhydrat, Baryt, Strontian, Kalk, Vitriolöl, Phosphorsäure, salpeters. Kalk, essigs. Kali, Chlorcalcium, Chlormagnesium, salpetersaure Magnesia, gebrannter Gyps u. a. nehmen auch aus anderen Gasarten Wasserdampf auf und dienen daher zur Entwässerung von Gasen.

Die Lösungen haben meistens eine größere Dichtigkeit, als sich durch Rechnung als Mittel findet. In ihnen ist das Wasser meistens durch viel geringere Affinität gebunden, als in den unter A aufgeführten Verbindungen. Es scheidet sich daher aus ihnen unter 0° oft ein Theil oder auch sämmtliches Wasser als Eis aus. Die meisten haben einen höhern Siedepunct als reines Wasser. — Alle Salze lassen sich bei derjenigen Temperatur völlig austrocknen, bei welcher ihre gesättigte Lösung kocht, z. B. kohlensaures Kali bei 135°, Chlorcalcium bei 180°. LEGRAND (*Ann. Chim. Phys.* 59, 423).

Ueber die Löslichkeit der einzelnen Körper s. diese, über allgemeine Lösungsverhältnisse, s. Bd. I, 1.

B. Wasserstoffhyperoxyd. H^2O^2.

Oxydirtes Wasser, Sauerstoffwasser.

Vorkommen. Im Gewitterregen. SCHÖNBEIN (*N. Repert. Pharm.* 18, 364). W. SCHMID (*J. pr. Chem.* 107, 60). STRUVE (*Compt. rend.* 68, 1551). — HOUZEAU (*Compt. rend.* 66, 314; *J. B.* 1868, 146. — *Compt. rend.* 70, 519) konnte im Schnee- und Regenwasser, wie in natürlichem oder künstlichem Thau kein Wasserstoffhyperoxyd entdecken, auch nicht nachdem dieselben durch Ausfrieren concentrirt waren.

Bildung. 1. Bei der Zersetzung der Hyperoxyde der Alkali- und Erdalkalimetalle durch verdünnte Säuren. $BaO^2 + 2\ HCl = Ba\,Cl^2 + H^2O^2$. THÉNARD. — A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 1, 448) erhielt aus gereinigtem Braunstein oder Bleihyperoxyd und mit der achtfachen Menge Wasser verdünntem rauchendem Vitriolöl, LAMPADIUS (*J. pr. Chem.* 17, 36) aus Bleihyperoxyd und sehr verdünnter Schwefelsäure bei 0° eine Lakmus bleichende Flüssigkeit; dies beruht indessen wohl auf einem Chlorgehalt des Vitriolöls. GM.

2. Bei der Elektrolyse schwefelsäurehaltigen Wassers. Die Bildung wird begünstigt durch größeren Säuregehalt und niedrige Temperatur der Flüssigkeit, durch starke Ströme, kleine Polflächen; sie wird nicht ganz, aber nahezu, verhindert durch Anwendung einer Säure von höchstens 1,1 sp. Gew., gewöhnliche Temperatur und große Polflächen. MEIDINGER (*Ann. Pharm.* 88, 57; *J. B.* 1853, 282). — Die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd bei der Elektrolyse des Wassers wird durch Erwärmen über 60° bei geringem Schwefelsäurezusatz gänzlich verhindert. BUNSEN (*Pogg.* 91, 621; *J. B.* 1854, 298). Vergl. auch SCHÖNBEIN (*Pogg. Ann.* 65, 161), C. HOFFMANN (I, 2, 32), TYNDALL (*On heat. etc.*, London 1863, 362). — RUNDSPADEN (*Ann. Pharm.* 151, 306) fand nur Spuren von Wasserstoffhyperoxyd, jedoch bei Anwendung einer Säure von 1,1 sp. Gew., was also den Angaben MEIDINGER's nicht widerspricht. — 3. Ozon bildet mit Wasser Wasserstoffhyperoxyd, aber nur dann, wenn Stickstoff oder überhaupt irgend ein oxydirbarer Körper zugegen

ist. v. Babo (*Ann. Pharm. Suppl.* 2, 265; *J. B.* 1863, 131). Schönbein schreibt die Eigenschaft, mit Wasser Hyperoxyd zu bilden, nur dem durch Vitriolöl aus Bariumhyperoxyd entwickelten Ozon, Seinem Antozon (I, 2, 29), zu. — 4. Es bildet sich in nicht unerheblicher Menge bei der langsamen Oxydation des Phosphors in feuchter Luft oder feuchtem Sauerstoff. Schönbein. Meissner. — 5. In geringer Menge bei der langsamen Oxydation vieler Metalle, besonders wenn sie amalgamirt sind, bei Gegenwart von Wasser. Eisen, Nickel, Zinn bilden, für sich mit Wasser und Luft geschüttelt, kein Hyperoxyd, wohl aber ihre Amalgame, sowie die von Chrom, Mangan, Wismuth, Zink, Kadmium, Blei, Kobalt. Schwefelsäurezusatz befördert die Bildung, hindert sie aber beim Eisen, da der gebildete Eisenvitriol zersetzend wirkt. Fein zertheiltes Aluminium giebt beim Schütteln mit reinem oder sehr schwach alkalischem Wasser ebenfalls Wasserstoffhyperoxyd; eben so Kupferspäne mit angesäuertem Wasser. Die Menge des gebildeten Hyperoxyds überschreitet nicht ein Maximum von $^1/_{6000}$ des Wassers, da alsdann die Metalle rückzersetzend wirken. Wahrscheinlich wird die Bildung desselben durch alle bei gewöhnlicher Temperatur in feuchter Luft sich oxydirenden Metalle bewirkt, und findet bei jeder derartigen Oxydation statt, wenn man sie auch oft wegen sofort eintretender Zersetzung nicht wahrnimmt. Bei vielen der genannten Metalle wird eine geringe Menge Hyperoxyd selbst noch bei 100° gebildet. Schönbein. — 6. Einige organische Verbindungen, wie Aether, Holzgeist, Weingeist, Amylalkohol, Aceton, bilden an der Luft im Sonnenlichte etwas Wasserstoffhyperoxyd; eine große Anzahl anderer vermögen den in gleicher Weise aufgenommenen Sauerstoff beim Schütteln mit säurehaltigem Wasser auf dieses zu übertragen oder wenigstens, mit Wasser zusammen im Sonnenlichte der Luft ausgesetzt, die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd zu veranlassen. So wirken: die flüssigen Kohlenwasserstoffe, besonders die Camphene, Bittermandelöl, Zimmtöl und andere sauerstoffhaltige Oele, Oelsäure, Leberthran, Crotonöl. Wasserstoffhyperoxyd bildet sich ferner bei der Oxydation der Pyrogallussäure in wässriger oder alkalischer, der Gallussäure, der Gerbsäure, des Hämatoxylins in alkalischer Lösung, der Indigküpe durch den atmosphärischen Sauerstoff, bei der langsamen Verbrennung des Aethers, in sehr geringer Menge überhaupt bei der langsamen und selbst bei der raschen Verbrennung organischer Substanzen. Schönbein.

Darstellung. 1. Man leitet Kohlensäure in Wasser, trägt allmählich sehr kleine Mengen fein gepulvertes Bariumhyperoxyd ein und concentrirt nach beendigter Zersetzung die filtrirte Flüssigkeit unter der Luftpumpe. Duprey (*Compt. rend.* 55, 736; *J. B.* 1862, 47); Balard (*Compt. rend.* 55, 758; *J. B.* 1862, 47). — 2. Man fügt zu 200 Cc. Wasser so viel Salzsäure, wie zur Neutralisation von 15 Gramm Baryt erforderlich ist, trägt in die mit Eis gekühlte Flüssigkeit mittelst eines hölzernen Spatels 12 Gr. feuchtes zerriebenes Bariumhyperoxyd ein, fällt nach beendeter Lösung durch geringen Ueberschuß von Schwefelsäure, trägt nochmals 12 Gr. Hyperoxyd ein, fällt wieder mit Schwefelsäure, filtrirt und wäscht aus, wobei man die letzten Waschwässer für späteren Gebrauch bei Seite setzt. Das Filtrat behandelt man noch dreimal in derselben Weise und fällt dann Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxyd, welche in Folge der Darstellungsweise des Bariumhyperoxyds vorhanden sein können, aus der mit Eis gekühlten Flüssigkeit durch etwas überschüssiges Bariumhyperoxyd, nachdem man zuvor 2 bis 3 Gr. concentrirte Phosphorsäure zugesetzt hat, damit eine Fällung von phosphors. Salzen, nicht aber eine solche von Eisen- und Manganoxydhydrat entsteht, welche Sauerstoffentwicklung veranlassen würde. Etwa noch in der Flüssigkeit enthaltene Oxyde fällt man darauf durch etwas Barytwasser, filtrirt rasch und fällt den Baryt durch einen ganz geringen Ueberschuß von Schwefelsäure, die

Salzsäure aus dem Filtrat durch schwefelsaures Silber in genau hinreichender Menge (ein Ueberschuß wird durch Chlorbarium entfernt), filtrirt wieder und entfernt die Schwefelsäure durch möglichst wenig Barythydrat und Barytwasser, oder durch gefällten kohlensauren Baryt, wobei oft noch etwas Eisenoxyd und Manganoxyd niederfällt. Man läßt endlich unter der Luftpumpe über Vitriolöl eindampfen, wobei man, wenn sich Sauerstoffgas entwickeln sollte, was eintritt, wenn die Flüssigkeit 250 Maß Sauerstoff enthält, 2 bis 3 Tropfen Schwefelsäure zusetzt und, falls sich Kieselsäureflocken ausscheiden sollten, welche die Gasentwicklung befördern, sie durch Decantiren entfernt. Die Concentration ist beendigt, wenn die Flüssigkeit bei der Zersetzung 475 Maß Sauerstoffgas entwickelt, da das Uebrige dann unverändert im leeren Raum verdampfen würde. — Man muß in langen, mit Stöpsel versehenen und mit Eis umgebenen Glasröhren aufbewahren; langsame Zersetzung findet indessen auch dann statt. Thénard. — 3. Man zersetzt Bariumhyperoxyd durch Flußsäure oder Kieselflußsäure unter starker Abkühlung und concentrirt die filtrirte Flüssigkeit neben Vitriolöl im leeren Raum. Pelouze (*Berz. Lehrb.* 1, 411). — Es bleibt bei diesem Verfahren eine beträchtliche Menge Kieselfluorbarium gelöst, so daß man kein reines Wasserstoffhyperoxyd erhält, während andrerseits viel des letztern dem abgeschiedenen Kieselfluorbarium anhaftet. Schönbein. — 4. Man löst Kaliumhyperoxyd in eiskaltem Wasser, fällt mit Kieselflußsäure, gießt ab, verdunstet im Luftstrom bei 30° und filtrirt von dem ausgeschiedenen Kieselfluorkalium ab. Osann (*Chem. Centr.* 1862, 97; *J. B.* 1862, 47). — Verdünnte Lösungen erhält man bequem durch Eintragen von kleinen Mengen Kaliumhyperoxyd in kalt gehaltene überschüssige Kieselflußsäure oder Weinsäure. C. Hoffmann. (*Ann. Pharm.* 136, 188; *J. B.* 1865, 125).

Verdünnte Lösungen von Wasserstoffhyperoxyd concentrirt man am zweckmäßigsten durch Ausfrierenlassen des Wassers. Houzeau.

Eigenschaften. Farblose, durchsichtige Flüssigkeit von 1,452 spec. Gew. — Gefriert noch nicht bei — 30°; verdampft, wiewohl viel schwieriger als Wasser, im luftleeren Raume bei gewöhnlicher Temperatur ohne Zersetzung. — Röthet nicht Lakmus, sondern bleicht allmählich Lakmus- und Curcumapapier. Thénard. Bleicht organische Farbstoffe wie Chlor, aber langsamer. Chevreul (*Compt. rend.* 55, 737; *J. B.* 1862, 48). — Geruchlos; schmeckt herb und bitter, dem Brechweinstein ähnlich, macht dabei die Zunge weiß und verdickt den Speichel; auf die Haut gebracht, macht es augenblicklich die Oberhaut weiß und erregt nach einiger Zeit heftiges Jucken. Thénard.

			Thénard.		Maß.
2 H	2	5,88	6,02	Wasserstoffgas	1
2 O	32	94,12	93,98	Sauerstoffgas	1
H^2O^2	34	100,00	100,00		

[Aequivalentformel = HO^2 = 17.]

Zersetzungen. Das Wasserstoffhyperoxyd verliert sehr leicht das zweite Sauerstoffatom; durch viele, zum Theil räthselhafte Veranlassungen trennt sich dasselbe als Gas, dessen Volum bei 14° und 0,76 M. Druck das 475-fache von dem der Flüssigkeit beträgt, oft mit großer Schnelligkeit, welche ein lebhaftes Aufbrausen oder eine Explosion verursacht, und mit Wärmeentwicklung und oft sogar mit im Dunkeln zu bemerkender Lichtentwicklung vom zurückbleibenden Wasser. Die Explosion erregen

vorzüglich Silberoxyd, rothes oder braunes Bleihyperoxyd, Manganhyperoxyd, Osmium, Platin und Silber, wenn man auf ihr höchst feines Pulver das Wasserstoffhyperoxyd tropft. THÉNARD.

Die Zersetzungen sind folgende:

1. In dem Kreise der Volta'schen Säule zersetzt sich das Hyperoxyd gleich dem Wasser allmählich in Wasserstoffgas am negativen und Sauerstoffgas am positiven Pole, nur daß letzteres mehr beträgt als beim Wasser. THÉNARD.

2. Durch eine gewisse höhere Temperatur. In der Frostkälte zersetzt sich das Wasserstoffhyperoxyd sehr langsam; bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt es nur bisweilen eine Blase Sauerstoffgas, so daß es erst nach einigen Monaten zersetzt ist; bei 20° wird das Blasenwerfen schon bemerklicher. Dieses kann bei plötzlichem Erhitzen bis zu 100° in Explosion übergehen. Am Ende ist reines Wasser übrig. Sonnenlicht scheint die Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu beschleunigen. THÉNARD. — In verdünnter wässriger Lösung (von 0,02 bis 0,4 Proc.) ist es dagegen selbst in der Siedhitze ziemlich beständig und läßt sich ohne völlige Zersetzung rasch eindampfen, wobei ein Theil unverändert überdestillirt. SCHÖNBEIN: WELTZIEN (*Ann. Pharm.* 138, 129); HOUZEAU (*Compt. rend.* 66, 44).

3. Durch Berührung mit gewissen Körpern, welche hierbei theils unverändert bleiben, theils einen Theil des Sauerstoffs vom Hyperoxyd aufnehmen, theils umgekehrt zugleich ihren eigenen Sauerstoff entwickeln. Die Heftigkeit, mit welcher diese Körper aus dem Hyperoxyd Sauerstoff entwickeln, hängt theils von ihrer chemischen Natur ab, theils von ihrer verschieden feinen Vertheilung; je größer diese, desto schneller ist die Wirkung. THÉNARD. — Wenn der zersetzende Körper seinen Sauerstoff oder einen Theil desselben bei der Zersetzung verliert, so ist, wie WÖHLER u. GEUTHER (*Ann. Pharm.* 94, 127; *J. B.* 1854, 299) hinsichtlich der Zersetzung von säurehaltigem Wasserstoffhyperoxyd zuerst gezeigt haben, seine Menge genau so groß, wie die des aus dem Wasserstoffhyperoxyd entwickelten Sauerstoffs. Scheinbare Ausnahmen von dieser Regel finden nur dann statt, wenn, wie bei der Chromsäure (ASCHOFF), zunächst eine höhere Oxydationsstufe gebildet wird, welche sich dann weiter zersetzt und eine der von ihr abzugebenden gleiche Sauerstoffmenge aus dem Wasserstoffhyperoxyd entbindet, oder vielleicht, wenn, wie nach BRODIE beim Silberoxyd, das reducirte Metall ebenfalls zersetzend auf das Wasserstoffhyperoxyd wirkt. — Für die Zersetzungen, bei welchen die einwirkenden Körper keine Veränderung erleiden oder wenigstens nach Beendigung der Reaction sich in demselben Zustande befinden wie vorher, nahm BERZELIUS (*Jahresbericht* 15, 237) eine besondere katalytische Kraft in Anspruch. — LIEBIG (*Ann. Pharm.* 2, 22) erklärte sie durch die Eigenschaft pulvriger oder eckiger Körper, die Gasentwicklung zu befördern. — BUNSEN (*Gasom. Method.* 267) nimmt an, daß im Allgemeinen die chemische Verwandtschaft die Resultirende der Anziehungskräfte ist, welche von allen im Bereiche der chemischen Action vorhandenen Molekülen ausgeübt werden, mögen diese Moleküle an den chemischen Verbindungen theilnehmen oder nicht, und daß die Elemente des Wasserstoffhyperoxyds wohl in der Anziehungssphäre von Wasseratomen, nicht aber in der von Braunstein- oder Platinatomen verbindbar sind. — BRODIE (*Phil. Trans.* 1850, 2, 759; *J. B.* 1850, 248. — *Lond. R. Soc. Proc.* 11, 442; *J. B.* 1861, 104) schreibt den Atomen ein und derselben Substanz verschiedene chemische Polarität zu und glaubt, daß die Zusammenlagerung der verschieden polarisirten Sauerstoffatome die Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyds für sich oder mit anderen Oxyden bestimme, ohne indessen einen verschiedenen Zustand des Sauerstoffs in den verschiedenen Hyperoxyden anzunehmen. — SCHÖNBEIN (*Ann. Pharm.* 108, 157) nimmt letzteren an und betrachtet den Vorgang als eine Ausgleichung des positiv polarisirten zweiten Sauerstoffatoms (Antozons) des Wasserstoffhyperoxyds mit dem negativ polarisirten Ozon der „Ozonide“ oder mit freiem Ozon. — WELTZIEN (*Ann. Pharm.* 138, 129; *J. B.*

1866, 106) betrachtet sowohl die durch Wasserstoffhyperoxyd bewirkten Oxydationen (mit Ausnahme derer der Metalle, bei welchen es sich geradezu addirt), wie auch die Reductionen sämmtlich als Reductionserscheinungen, indem der Wasserstoff des Wasserstoffhyperoxyds sich mit dem Sauerstoff der Oxyde oder einem Theil desselben zu Wasser verbinde und sein Sauerstoff entweder frei werde oder in Verbindung trete, so daß die ganze bei den Zersetzungen des Wasserstoffhyperoxyds entwickelte Sauerstoffmenge stets aus diesem allein herstamme.

Thenard giebt folgende Zersetzungen des Wasserstoffhyperoxyds durch andere Körper an:

a. Stoffe, welche Sauerstoffgas entwickeln, ohne dabei eine Veränderung zu erleiden. Heftig wirken: Kohle (ohne Kohlensäurebildung), Silber, Gold, Platin, Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium; mäßig wirken: Quecksilber, Bleifeile, feines Wismuthpulver, Manganpulver; sehr schwach: Kupfer, Nickel, Kobalt und Kadmium. -- Sehr heftige Zersetzung bewirken ferner: Manganoxyd, Manganhyperoxyd, Kobaltoxyd, Massicot; mäßige: Eisenoxydhydrat, Kali- und Natronhydrat (auch wenn sie in Wasser gelöst sind), Magnesiahydrat und Nickeloxydhydrat; schwache: Eisenoxyd, Kupferoxyd, Wismuthoxyd, Magnesia; sehr schwache: Eisenoxydoxydul, Uranoxyd, Titanoxyd, Ceroxyd, Zinkoxyd, die Hyperoxyde von Barium, Strontium und Calcium; noch schwächere: kohlensaures Natron, doppelkohlensaures Kali, schwefelsaures Manganoxydul, schwefelsaures Zinkoxyd, Eisenoxydul und Kupferoxyd, Salmiak, Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorbarium, Chlorcalcium, Chlorantimon, Chlormangan und salpetersaures Manganoxydul, Kupferoxyd, Quecksilberoxydul und Silberoxyd. — Auch erfolgt rasche Zersetzung durch Blutfaserstoff und durch ausgewaschenes Parenchym von Lunge, Nieren und Milz (das durch diese thierischen Theile entwickelte Sauerstoffgas ist frei von kohlensaurem und Stickgas), während flüssiges und geronnenes Eiweiß, Thierleim und Harnstoff nicht zersetzend einwirken.

b. Stoffe, welche nicht blos den Sauerstoff des Hyperoxyds entwickeln, sondern zugleich ihren eigenen, und dadurch reducirt werden, sind: Platinoxydhydrat, Goldoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxyd, welche zu Metall, und Mennige und Bleihyperoxyd, welche zu Oxyd reducirt werden. Die Wirkung ist bei allen diesen Oxyden sehr heftig. Silberoxyd wird auch durch sehr verdünntes Wasserstoffhyperoxyd reducirt.

c. Folgende Stoffe entwickeln einen Theil des Sauerstoffs als Gas und oxydiren sich mit einem andern Theil zu folgenden Materien: Selen zu Selensäure (unter heftiger Wärme- aber ohne Lichtentwicklung), Kalium und Natrium zu Kali und Natron (unter Entflammung und oft mit Explosion), Arsen zu Arsensäure, Molybdän zu Molybdänsäure (beide unter heftiger Wirkung und Entflammung; verdünntes Hyperoxyd löst Arsen ohne Aufbrausen zu Arsensäure auf), Wolfram zu Wolframsäure (mäßig heftig), Chrom zu Chromsäure, Zink zu Zinkoxyd (sehr schwach); Barythydrat zu Bariumhyperoxyd, Kupferoxydhydrat zu gelbem Hydrat eines höheren Oxydes, Manganoxydulhydrat zu Hyperoxydhydrat, Kobaltoxydulhydrat zu Oxydhydrat, Eisenoxydulhydrat zu Eisenoxydhydrat; arsenige Säure zu Arsensäure, Schwefelarsen und Schwefelmolybdän unter heftiger bis zur Lichtentwicklung gehender Wirkung zu Schwefel- und Arsen- oder Molybdänsäure, Schwefel-Antimon, -Blei, -Eisen und -Kupfer zu schwefelsaurem Metalloxyd unter starker Wärmeentwicklung, (Schwefelwismuth und Schwefelzinn wirken sehr schwach, Schwefelquecksilber und Schwefelsilber fast gar nicht), Mineralkermes und gewässertes Einfachschwefeleisen unter heftiger Wirkung zu schwefelsaurem Metalloxyd und ebenso Jodbarium, wahrscheinlich zu jodsaurem Baryt.

d. Folgende Stoffe nehmen das zweite At. Sauerstoff des Wasserstoffhyperoxyds völlig auf, ohne einen Theil frei werden zu lassen, und werden dadurch zu folgenden Substanzen: Schweflige Säure zu Schwefelsäure; wässriger Schwefelwasserstoff langsam zu Wasser, Schwefel und sehr wenig Schwefelsäure; Jodwasserstoffsäure zu Wasser und Jod; in Wasser gelöster Baryt, Strontian und Kalk zu niederfallenden Hyperoxydhydraten; Zinnoxydulhydrat zu Zinnoxydhydrat.

In Berührung mit Pflanzenstoffen, wie oxalsaurem Kali, essigs. Kali, Weingeist, Campher, Olivenöl, Sandarak, Holzfaser, Stärkmehl, Gummi, Zucker, Mannit und Indigo entwickelt zwar das Hyperoxyd nicht auffallend schneller Sauerstoffgas, als für sich aufbewahrt; jedoch zeigt sich das Gas, wenigstens bei Zucker und Stärkmehl mit kohlensaurem gemengt.

Ohne zersetzende Wirkung zeigen sich: Antimon, Tellur, Zinn und Eisen,

Thonerde, Kieselsäure, Wolframsäure, Chromoxyd, Antimonoxyd, antimonige Säure und Zinnoxyd, phosphors. Natron, schwefels. Kali und Natron, schwefels. Baryt und Strontian, salpeters. Bleioxyd, Chlorzink, Sublimat und Zinnchlorid. Thénard.

Von diesen Angaben weichen die folgenden mehrfach ab, zum Theil wohl deshalb, weil sie sich fast alle auf das Verhalten der wässrigen Lösung, die ersteren dagegen auf wasserfreies Hyperoxyd beziehen.

Ozon zersetzt sich mit Wasserstoffhyperoxyd zu Wasser und Sauerstoff. Schönbein. — Vitriolöl entwickelt daraus ozonhaltigen Sauerstoff, Riche (*Bull. soc. chim.* 1860, 178; *J. B.* 1860, 66). — Jod wird bei Gegenwart von kohlensaurem Alkali in Jodwasserstoff umgewandelt, Lenssen (*J. pr. Chem.* 81, 276; *J. B.* 1860, 67); Jodwasserstoff in Jod und Wasser, Jodkalium in Jod und Kali, besonders leicht bei Zusatz von wenig Eisenvitriol oder in saurer Lösung. Schönbein und viele Andere. Nach Meissner dagegen soll in neutraler Lösung das Jodkalium nicht zersetzt werden. — Brom entwickelt Sauerstoff und bildet Bromwasserstoff, Schönbein; Bromwasserstoff wird zu Brom und Wasser, Chlorwasserstoff zu Chlor oder chloriger Säure und Wasser oxydirt. Lenssen. — Chlorkalk entwickelt bei Gegenwart von Säure 4 At. Sauerstoff. $CaO^2Cl^2 + CaCl^2 + 2\,SO^3 = 2\,CaSO^4 + 4\,Cl$; $4\,Cl + 2\,H^2O^2 = 4\,H\,Cl + 4\,O$. Aschoff (*J. pr. Chem.* 81, 487). Stickoxyd bildet damit nach Schönbein eine saure Flüssigkeit, die Er aber, da sie Jodkaliumkleister bläut, nicht für Salpetersäure, sondern für eine Verbindung von Stickoxyd und Wasserstoffhyperoxyd hält. Wässriges Ammoniak wird zu salpetrigsaurem Ammoniak oxydirt. Schönbein. — Die Alkalihydrate entwickeln Sauerstoff (ozonfreien, Riche); nach Weltzien bildet sich wahrscheinlich zuerst Wasser und Hyperoxyd, welches letztere dann wieder mit Wasser zu Alkalihydrat und Sauerstoff zerfällt. — Magnesium bildet mit Wasserstoffhyperoxyd langsam eine alkalisch reagirende Flüssigkeit, die im Wasserbade eingedampft, eine weiße, in Wasser lösliche Masse läßt, „wahrscheinlich Magnesiahydrat". Weltzien. — Aluminium bildet Thonerdehydrat. $2\,Al + 3\,H^2O^2 = Al^2.O^6.H^6$. Weltzien. — Titansäure und Molybdänsäure, für sich oder in wässriger Lösung, werden in die gelbe oder rothgelbe Modification übergeführt, in welche sie beim Erhitzen vorübergehend verwandelt werden. Gasentwicklung findet dabei nicht statt [also wohl höhere Oxydation]. Durch Wasserstoffhyperoxyd gelb gefärbte Molybdänsäurelösung wird durch Schütteln mit mehr Wasserstoffhyperoxyd häufig unter Gasentwicklung wieder weiß. Blaues Molybdänoxyd wird durch Wasserstoffhyperoxyd zuerst entfärbt, dann gelb. Durch Reduction violett gefärbte Titansäurelösung wird sogleich rothgelb. Schönn (*Anal. Zeitschr.* 9, 41). — Chromoxyd wird bei Gegenwart von Alkali zu Chromsäure oxydirt. Lenssen. Chromsäure wird durch Wasserstoffhyperoxyd in blaue Ueberchromsäure umgewandelt, verliert die Farbe aber oft sehr schnell unter Sauerstoffentwicklung [wohl durch Ueberschuß von H^2O^2]; bei Gegenwart von Schwefelsäure bildet sich zuerst Ueberchromsäure, dann schwefels. Chromoxyd. Barreswil (*Compt. rend.* 16, 1085). Reine Chromsäure wird nach anfänglicher Oxydation zu Ueberchromsäure nur zu Chromsäure oder gelbem [chromsaurem?] Chromoxyd reducirt, bei Gegenwart von Salpeter- oder Schwefelsäure dagegen zu grünem Oxyd. Schönbein. Nach Aschoff (*J. pr. Chem.* 81, 401; *J. B.* 1860, 163) entwickeln sich dabei für 2 At. Chromsäure stets mehr als 6 At. Sauerstoff, jedoch nicht voll 9 At., wie es bei vollständiger vorgängiger Umwandlung in Ueberchromsäure der Fall sein müßte; nach Brodie schwankt das Verhältniß desselben, je nachdem Chromsäure oder Wasserstoffhyperoxyd im Ueberschuß angewandt werden, von 6 bis 9 At. — Manganhyperoxyd wird in saurer Flüssigkeit zu Oxydul reducirt, Thénard, Manganoxydul in alkalischer zu Hyperoxyd oxydirt. Brodie. Uebermangansäure wird in saurer Lösung zu Manganoxydulsalz reducirt, Schönbein, Aschoff, Brodie; aus übermangansaurem Kali wird Manganhyperoxydhydrat gefällt, Weltzien; nach Swiontkowski (*Ann. Pharm.* 141, 205; *J. B.* 1867, 248) bildet sich daraus zunächst saures mangansaures Kali (welches aber durch Kali gefällt werden soll), dann Manganhyperoxyd und -Oxyd. — Bleihyperoxyd zersetzt sich mit Wasserstoffhyperoxyd zu Wasser, Oxyd und Sauerstoff; setzt man aber eine sehr geringe Menge Bleiessig zu Wasserstoffhyperoxydlösung, so bildet sich zuerst ein wenig Bleihyperoxyd. Schönbein (vgl. I, 2, 29). — Eisen wird zu Oxydhydrat, ebenso frisch gefälltes Eisenoxydulhydrat, Weltzien, Eisenoxydulsalze in saurer Lösung zu Eisenoxydsalzen, Lenssen, Schönbein, auch in neutraler, Weltzien, Einfachjodeisen unter Abscheidung von Jod zu Eisenoxydhydrat oxydirt, Weltzien; Eisenoxydsalze werden nicht verändert, Weltzien, geben aber mit Anderthalbcyaneisenkalium und Hyperoxyd Berliner-

blau; Eisenoxydhydrat bei Gegenwart von Kali, so wie eisensaures Kali werden zu Oxydul reducirt. SCHÖNBEIN. — Kupferoxydul und Quecksilberoxydul werden in saurer Lösung in Oxyd verwandelt, LENSSEN; Kupferoxyd, für sich unwirksam, wird bei Gegenwart von Kali zu Oxydul reducirt. SCHÖNBEIN. — Thallium oxydirt sich zu Oxydhydrat, welches dann wieder mit einer weiteren Menge Wasserstoffhyperoxyd zu Wasser, Oxydul und Sauerstoff sich umsetzt; Thalliumoxydul wird nicht verändert. SCHÖNBEIN. WELTZIEN. — Silberoxyd wird bei Gegenwart von Salpetersäure theilweise reducirt, theilweise gelöst; mit Salzsäure bildet sich ein violettes Chlorsilber mit weniger als 1 At. Chlor auf 1 At. Silber. THÉNARD. — Ferrocyanwasserstoff wird in Ferridcyanwasserstoff, Ferridcyankalium in alkalischer Lösung in Ferrocyankalium umgewandelt, LENSSEN; nach WELTZIEN verhält es sich umgekehrt. — Gerbsäure, Gallussäure, Pyrogallussäure werden durch Wasserstoffhyperoxyd nicht gebräunt; Indigolösung wird langsam, auf Zusatz von Eisenvitriollösung u. s. w. (vgl. I, 2, 31) rasch entfärbt. Durch Wasserstoffschwefel entfärbte Indiglösung wird gebläut. Blutkörperchen, verschiedene pathologische Absonderungen, wie Kuhpocken- und Blatternlymphe, syphilitischer und Tripper-Eiter, ferner die Guajak bläuenden Pflanzensäfte, überhaupt alle in Wasser löslichen Proteinstoffe, insbesondere Emulsin und Diastase, die Auszüge aller Pflanzensamen zersetzen das Wasserstoffhyperoxyd in Wasser und Sauerstoff. Durch Erhitzen auf 90 bis 100° verlieren sie diese Eigenschaft; bei den vegetabilischen Stoffen wird die Wirkung durch Gegenwart sehr geringer Mengen von Blausäure verhindert. SCHÖNBEIN. Bei Emulsin und Myrosin wirkt Blausäure nicht hinderlich. Speichel und Milch bewirken die gleiche Zersetzung. SCHAER (*Pharm. Vierteljahrsschr.* 18, 371, 497). — Von Blut befreite Muskeln, Myosin, Fibrin, Blutserum zersetzen das Wasserstoffhyperoxyd energisch, Syntonin wirkt kaum ein, globulinfreies Bluteiweiß schwächer als unreines Eiereiweiß. Albumin und Fibrin zersetzen nicht, wie A. SCHMIDT angegeben hatte, schwach alkalisches Albumin. GIANNUZZI (*Zeitschr. Chem.* 8, 749). — Guajaktinctur wird bei Zusatz von wenig Malzauszug selbst durch die verdünntesten Wasserstoffhyperoxydlösungen gebläut. SCHÖNBEIN.

Verbindungen. a. Das Wasserstoffhyperoxyd ist in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar. Aus dieser Lösung friert in der Kälte ein Theil des Wassers heraus. Dieselben Umstände, welche die Zersetzung des reinen Hyperoxydes veranlassen, bewirken auch die des in Wasser gelösten, nur daß die Zersetzung minder heftig, nie mit Lichtentwicklung, meistens mit keiner merklichen Wärmeentwicklung verbunden und nicht so schnell beendigt ist. Eine Lösung, welche ihr 8-faches Volum Sauerstoff enthält, fängt erst bei 50° an, Gas zu entwickeln und kommt dann in heftiges Aufwallen, nach dessen Aufhören nur Wasser übrig geblieben ist. THÉNARD. Vgl. S. 58.

b. Das Wasserstoffhyperoxyd geht mit wässrigen Säuren, wie mit Phosphor-, Schwefel-, Salz-, Fluss-, Salpeter-, Arsen-, Oxal-, Wein-, Citronen-, Essigsäure Verbindungen ein, in welchen es minder leicht zersetzbar ist. Kohlensäure und Borsäure haben letztere Wirkung nicht. Früher hielt man in diesen Verbindungen die Säure für stärker oxydirt. — Man erhält sie durch Mischen der Säure mit Wasserstoffhyperoxyd, durch Auflösen des Bariumhyperoxyds in der betreffenden Säure und Ausfällen des Baryts mittelst grade hinreichender Schwefelsäure, oder durch Zersetzen salzsaurer Wasserstoffhyperoxydlösung mit dem Silbersalze der gewünschten Säure. — Durch Neutralisation mit Alkali tritt die leichte Zersetzbarkeit wieder ein. Je mehr Säure dem Wasserstoffhyperoxyd zugemischt ist, desto mehr wird seine Zersetzung durch höhere Temperatur und viele der oben erwähnten Körper erschwert. Setzt man zu Wasserstoffhyperoxyd, welches bis zur Gasentwicklung erwärmt wurde, Säure hinzu, so hört die Gasentwicklung auf und tritt erst bei höherer Temperatur wieder ein. Die Wirkung des Goldes auf das Hyperoxyd, obgleich weit heftiger als die des Wismuths, ist doch durch eine viel kleinere Menge Säure aufzuheben, als die des letztern. Bei Gold, Palladium und Rhodium genügt ein Tropfen verdünnter Schwefelsäure, um das Aufwallen zu beseitigen. Manche Metalle lösen sich ohne Gasentwicklung in säurehaltigem Wasserstoffhyperoxyd auf. THÉNARD.

c. Wässriges Wasserstoffhyperoxyd giebt an viel Aether dasselbe ab; es ist in ätherischer Lösung weit beständiger und destillirt unzersetzt mit über. Durch Schütteln mit dem vierfachen Maß Wasser oder kleinen Mengen Kalilösung läßt es sich dem Aether wieder entziehen. — Eine ätherische Lösung von Wasserstoffhyperoxyd bereitet Böttger durch allmähliches Eintragen von unreinem, durch Verbrennen von Natrium erhaltenem Natriumhyperoxyd in eine Mischung von 1 Th. Vitriolöl und 24 Th. Wasser unter Vermeidung der Erwärmung und wiederholtes Schütteln mit Aether (*J. pr. Chem.* 80, 58; *J. B.* 1859, 679).

C. *Wasserstoffsuboxyd.* Kastner (*Berl. Jahrb.* 1820, 472) glaubte durch wiederholtes Sättigen des Wassers mit Schwefelwasserstoff in der Kälte und Entziehen des Schwefels mittelst verschiedener Metalle ein Wasserstoffsuboxyd erhalten zu haben. De Marty will gefunden haben, daß das Wasser sich nach und nach mit immer mehr Wasserstoffgas, in 2 Jahren nicht ganz mit einem gleichen Maße, vereinigen lasse.

D. *Wasserstoffhyperoxyd.* H^2O^3. Baumert (*Pogg.* 89, 38) glaubte gefunden zu haben, daß das elektrolytisch dargestellte Ozon Wasserstoff enthalte und gab ihm die Formel HO^3(= 25) = H^2O^3. S. Ozon (I, 26 u. 31).

Fernere Verbindungen des Wasserstoffs.

Der Wasserstoff verbindet sich:

A. Mit Jod, Brom, Chlor, Fluor in dem Verhältniß von 1 At. Wasserstoff zu 1 At. dieser Elemente zu Jod-, Brom-, Chlor-, Fluorwasserstoffsäure.

B. Mit Schwefel, Selen, Tellur im Verhältniß von 2 At. Wasserstoff zu 1 At. derselben zu Schwefel-, Selen-, Tellurwasserstoff; mit dem Schwefel auch zu Wasserstoffschwefel.

C. Mit Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon im Verhältniß von 3 At. Wasserstoff zu 1 At. derselben zu Ammoniak und Phosphor-, Arsen-, Antimonwasserstoff. Mit dem Stickstoff ist er in den Ammoniumverbindungen im Verhältniß von 4 At. zu 1 At. verbunden; mit den andern drei Elementen bildet er noch Wasserstoff-Phosphor, -Arsen, -Antimon (?), deren Verbindungsverhältnisse noch nicht zuverlässig bestimmt sind. Mit dem Phosphor bildet der Wasserstoff auch noch die flüssige Verbindung PH^2.

D. Mit Silicium, wahrscheinlich im Verhältniß von 4 At. Wasserstoff zu 1 At. Silicium, Siliciumwasserstoff.

E. Mit einigen Metallen, wie Kalium (?), Eisen, Wismuth (?), Kupfer, Palladium zu Wasserstoffmetallen. — Außer den S. 39 erwähnten Legirungen mit Palladium, Platin, Eisen bildet der Wasserstoff noch eine ähnliche Verbindung mit Quecksilber, Hydrogeniumamalgam. Löw (*J. pr. Chem.* [2] 1, 307).

F. In fast allen organischen Verbindungen macht Wasserstoff einen wesentlichen Bestandtheil aus.

DRITTES KAPITEL.

KOHLENSTOFF.

LAVOISIER. Bildung der Kohlensäure. *Crell. Ann.* 1788, 1, 552; 2, 55.
CRUIKSHANK. Verbindungen des Wasserstoffs und Sauerstoffs mit der Kohle. *Scher. J.* 7, 371.
TENNANT. Natur des Diamants. *Scher. J.* 2, 287.
MACKENZIE. Verbrennung des Diamants. *Scher. J.* 7, 362.
ALLEN u. PEPYS. Kohlensäure und Diamant. *N. Gehl.* 5, 664.
THEOD. DE SAUSSURE. Verbrennung der Kohle. *Ann. Chim.* 71, 254.
GUYTON-MORVEAU. Verbrennung des Diamants. *Ann. Chim.* 84, 20 u. 233.
HUMPHRY DAVY. Diamant, Reißblei und Kohle. *Schw.* 2, 42; *Gilb.* 35, 433.
— Verbrennung des Diamants und der Kohle. *Schw.* 12, 200; *Gilb.* 49, 1.
SILLIMAN. Schmelzung des Kohlenstoffs. *Sill. Am. J.* 5, 361; *Schw.* 39, 190. — *Sill. Am. J.* 6, 341; *Schw.* 39, 87. — *Ann. Phil.* 22, 311 u. 468. — *Sill. Am. J.* 10, 119.
BERZELIUS. Atomgewicht des Kohlenstoffs. *Pogg.* 47, 199; *Ann. Pharm.* 30, 241.
DUMAS u. STAS. Diamant, Reißblei, Atomgewicht. *Ann. Chim. Phys.* 76, 1; *Ann. Pharm.* 38, 141; *J. pr. Chem.* 22, 300.
ERDMANN u. MARCHAND. Diamant, Reißblei, Atomgewicht. *J. pr. Chem.* 23, 159.
LIEBIG u. REDTENBACHER. Atomgewicht des Kohlenstoffs. *Ann. Pharm.* 38, 113.
DESPRETZ. Schmelzung des Kohlenstoffs. *Compt. rend.* 29, 48 u. 709; *J. B.* 1849, 35. — *Compt. rend.* 30, 367; *Pharm. Centr.* 1850, 346; *J. B.* 1850, 252. — *Compt. rend.* 37, 343 u. 369; *Ann. Pharm.* 88, 226; *J. B.* 1853, 319.
BERTHELOT. Modificationen des Kohlenstoffs. *Compt. rend.* 68, 183, 259, 334, 392 u. 445. — *Bull. soc. chim.* [2] 12, 4.

Kohlenoxyd:

DESORMES u. CLEMENT. Kohlenoxyd. *Gilb.* 9, 409; *Scher. J.* 7, 327; *Crell. Ann.* 1801, 2, 318, 415 u. 474.
DEIMAN, PAETS VAN TROOSTWYK u. LAUWERENBURGH. *Scher. J.* 9, 261; *Crell. Ann.* 1802, 2, 26.
TH. SAUSSURE. *Gilb.* 13, 138.
FOWNES. *Phil. Mag. J.* 24, 21.
H. ST. CLAIRE DEVILLE. Zersetzung von Kohlenoxyd und Kohlensäure durch Elektricität und Hitze. *Compt. rend.* 59, 873; *Bull. soc. chim.* [2] 3, 8; *Ann. Pharm.* 134, 122; *J. B.* 1864, 128. — *Compt. rend.* 60, 317; *Bull. soc. chim.* [2] 3, 366 u. 5, 104; *Ann. Pharm.* 135, 94; *J. B.* 1865, 59.

Kohlensäure:

BLACK. *Medical and philos. Comm. by a Society in Edinburgh.*
BERGMAN. *Opusc.* 1, 1.
PRIESTLEY. *Experim. and observ. on different kinds of air.* 1, 43.
THILORIER. *Ann. Chim. Phys.* 60, 427; *Pogg.* 36, 141. — *Ann. Pharm.* 30, 122.

Graphitsäure:

BRODIE. *Phil. Trans.* 1859, 249; *Ann. Pharm.* 114, 6; *J. B.* 1859, 68.
GOTTSCHALK. *J. pr. Chem.* 95, 321; *Chem. Centr.* 1865, 851; *J. B.* 1865, 404.

Geschichte. Schon PARACELSUS und VAN HELMONT kannten das beim Brennen des Kalks und bei der Gährung sich entwickelnde Kohlensäuregas, welches später vorzüglich von HALES, BLACK, PRIESTLEY und BERGMAN untersucht wurde. LAVOISIER

zeigte seine Zusammensetzung aus Sauerstoff und dem von Ihm zuerst als eigenthümlicher Stoff aufgestellten Kohlenstoff, den Er im reinen Zustande im Diamant erkannte, dessen Verflüchtigung im Focus des Brennspiegels schon 1694 die Florentiner Akademie wahrgenommen hatte. Lavoisier's Angabe, daß der Diamant hierbei in Kohlensäure verwandelt werde, wurde von Smithson, Tennant, Mackenzie, Allen u. Pepys, Morveau, Saussure, H. Davy, Dumas u. Stas, Erdmann u. Marchand u. A. bestätigt. — Lasonne (*Crell. N. Entdeck.* 2, 144), Priestley (*Crell. Ann.* 1800, 2, 356) und Woodhouse (*Gilb.* 9, 90) entdeckten das Kohlenoxydgas. Priestley glaubte in der Thatsache, daß sich dieses brennbare Gas bei völligem Ausschluß von Wasser bilde, eine Widerlegung von Lavoisier's Theorie zu finden; dagegen zeigten Cruikshank, Morveau, Clement u. Desormes, Fourcroy u. Thénard (*Gilb.* 9, 99; *Scher. J.* 7, 224), W. Henry, Dalton und Gay-Lussac u. Thénard, daß dieses Gas keinen Wasserstoff enthalte, sondern nur Kohlenstoff und Sauerstoff. — Brodie lehrte die Graphitsäure kennen, welche durch Einwirkung von chlors. Kali und Salpetersäure auf Graphit entsteht. Die bei der Einwirkung dieser Reagentien auf die verschiedenen Arten natürlichen und künstlichen Kohlenstoffs hervortretenden Unterschiede benutzte Berthelot neuerdings zur Charakterisirung und scharfen Unterscheidung der verschiedenen Modificationen des Kohlenstoffs.

Vorkommen. Im freien Zustande als Diamant und als Graphit, im oxydirten als Kohlensäure; endlich in allen organischen Körpern, zu denen auch Anthracit gleich den übrigen Steinkohlen zu zählen ist. — Ganz reiner *Diamant* verbrennt vielleicht ohne Rückstand; unreiner läßt 0,05 bis 0,2 Proc. Asche, theils als rothgelbes Pulver, theils in strohgelben Krystalltheilchen. Dumas u. Stas. — Klarer Diamant läßt kaum, anderer 0,08 bis 0,15 Proc. röthliche Asche. Erdmann u. Marchand. — Diese Asche zeigt sich unter dem Mikroskop aus Blättern und Spießen und einigen rundlichen Stücken bestehend, theils schwarz, undurchsichtig und besonders stark glänzend, theils braunschwarz und durchscheinend, theils gelbbraun, gelb oder weiß und durchsichtig. Die Stücke zeigen meistens eine besondere Structur und stellen bisweilen ein dunkles Netzwerk dar, wie Pflanzenparenchym. Die Asche hält Kieselsäure und Eisen. Petzoldt (*J. pr. Chem.* 23, 475). — Derber Diamant hinterließ 0,24 bis 2,03 Proc. gelbliche Asche, aus eisenhaltigem Thon und kleinen durchsichtigen, nicht näher bestimmbaren Krystallen bestehend. Rivot (*Compt. rend.* 28, 317; *J. B.* 1849, 715). — Zellgewebeartige Gebilde in einem Diamantkrystall, ähnlich den beim Eintrocknen gallertartiger Substanzen entstehenden, fand Göppert (*Pogg.* 92, 623; *J. B.* 1854, 806), einen gelben Diamantoktaeder in einem farblosen Diamantkrystall eingeschlossen, Kenngott (*Wien. Akad. Ber.* 10, 182; *J. B.* 1853, 774), Hohlräume und gelbe krystallische Körperchen in Diamanten, Brewster (*Instit.* 1852, 407; *J. B.* 1852, 160). mikroskopische fadenförmige krystallische Einschlüsse, wahrscheinlich Schwefelkies, Harting (*Jahrb. Min.* 1859, 192; *J. B.* 1858, 675). — Die dunklen Flecken der Diamanten, die Brewster für Hohlräume, Göppert für Gebilde pflanzlichen Ursprungs hielt, sind kleine Krystalle von bedeutend geringerer Brechbarkeit als Diamant. Sorby (*Deutsche Ges. Ber.* 2, 126). — Fast alle Diamanten zeigen unter dem Mikroskope farbige Stellen in rundlichen Partieen oder Wolken, an denen sich keine organische Structur wahrnehmen läßt. Bei grünen Diamanten werden die tief smaragdgrün gefärbten Stellen durch Glühen braun oder schwarz; beim braunen Diamant verändert sich durch Glühen die Farbe nicht. Wöhler (*Ann. Pharm.* 41, 316). — Halphen (*Compt. rend.* 62, 1036; *J. B.* 1866, 911) beobachtete, daß ein weißer, schwach ins Bräunliche spielender Diamant bei jedesmaligem Erhitzen eine rosenrothe Färbung annahm, die nach 8 bis 10 Tagen wieder verschwand. — Hypothesen über die Entstehungsweise des Diamants: Göbel (*Pogg.* 20, 539) vermuthet, er sei aus kohlens. Kalk durch Erdmetalle bei hoher Temperatur reducirter Kohlenstoff; Brewster, Liebig, Petzold, Wilson schreiben ihm organischen Ursprung zu; A. Favre (*Arch. ph. nat.* 31, 136; *J. B.* 1856, 828) nimmt an, daß er in hoher Temperatur aus Chlorkohlenstoff, Rossi (*Compt. rend.* 63, 408; *J. B.* 1866, 111) und Chancourtois (*J. Pharm.* [4] 4, 189) daß er aus dampfförmigen Kohlenwasserstoffen abgeschieden sein möge. S. auch Maumené (*Compt. rend.* 59, 1089); Simmler (*Pogg.* 115, 466); Lionnet (*Compt. rend.* 63, 213; *J. B.* 1866, 111).

Der *Graphit* enthält sehr wechselnde, die reineren Sorten geringe Mengen Asche; im Graphit von Wunsiedel fand Fuchs 0,33 Proc., in canadischem Cloëz 0,2 Proc., dagegen in einem englischen Prinsep (*N. Ed. Phil. J.* 13, 346) 46,6 Proc.

Asche. — Nach MORVEAU, H. DAVY, GAY-LUSSAC u. THÉNARD hält der Graphit ein wenig Wasserstoff, nach ALLEN u. PEPYS und SAUSSURE nicht. CLOEZ u. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [4] 7, 450; *J. B.* 1866, 22) fanden in 5 Sorten 0,50 bis 1,34 Proc. Wasserstoff, der durch Glühen allein nicht vollständig zu entfernen war.

Darstellung. 1. *Künstlicher Graphit.* — a. Das im Hochofen mit Kohlenstoff überladene Gußeisen scheidet beim Erstarren einen Theil des gelösten Kohlenstoffs in metallglänzenden Graphitblättern ab. — b. Durch Weißglühen von 2 Th. Eisenfeile, 1 Braunstein und 1 Kienruß im Tiegel erhält man einen ähnlichen Graphit. DÖBEREINER (*Schw.* 16, 97). — c. Beim Ueberleiten von Chlorkohlenstoff über schmelzendes Gußeisen wird der zuerst sich ausscheidende Kohlenstoff vom Eisen gelöst und scheidet sich, nachdem dieses damit gesättigt ist, in dem Maße, wie seine Menge zu- und die des Eisens abnimmt, in hexagonalen Blättchen ab, irisirend und glänzender als anderer künstlicher Graphit. Metalle, welche Kohlenstoff nicht zu lösen vermögen, wie Aluminium, Natrium, Zink, scheiden bei gleicher Behandlung amorphen Kohlenstoff ab. H. SAINT-CLAIRE DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 49, 72; *J. B.* 1856, 350). — d. Beim Glühen des Abdampfrückstandes der Sodamutterlaugen mit Natronsalpeter, besonders wenn die Menge des letzteren zur völligen Oxydation aller Bestandtheile unzureichend ist, bildet sich aus den darin enthaltenen Cyanverbindungen Graphit, der an der Oberfläche der Schmelze sich ausscheidet. PAULI (*Phil. Mag.* [4] 21, 541; *J. B.* 1861, 106). — e. Der im diamantförmigen Bor von H. DEVILLE u. WÖHLER zu einigen Procenten (nach ihrer Ansicht wahrscheinlich als diamantartiger Kohlenstoff) enthaltene Kohlenstoff bleibt nach dem Behandeln der Bordiamanten mit Chlor in Rothgluth als amorpher, in starker Weißgluth als krystallischer Graphit zurück. BERTHELOT. — f. Diamant und amorphe Kohle werden beim elektrischen Glühen in Graphit umgewandelt. BERTHELOT. B. vermuthet, daß die Umwandlung weniger durch den hohen Hitzegrad als durch die gleichzeitige Einwirkung der Elektricität bedingt sei. — g. Ueber die Bildung von Graphit bei Ausscheidung von Kohle aus ihren Verbindungen oder durch Umwandlung amorpher Kohle s. I, 2, 68 bis 70.

Um sowohl den Hochofengraphit, wie auch den natürlichen von Eisen und Erden zu befreien, glühen DUMAS u. STAS sein Pulver mit Kalihydrat, waschen mit Wasser aus, kochen mit Salpetersalzsäure und lassen nach dem Waschen und Trocknen in der Weißglühhitze einen Strom von trocknem Chlorgas 18 Stunden einwirken, wodurch noch Chloreisen und Chlorsilicium verflüchtigt werden. In diesem Zustande ist der Graphit frei von Wasserstoff und läßt beim Verbrennen nur zuweilen eine Spur Kieselsäure. — Graphit von Ceylon, so gereinigt, gab ERDMANN u. MARCHAND beim Verbrennen 0,5 Proc. Kieselsäure. — DÖBEREINER reinigt den Graphit b durch Auskochen mit Salpetersäure, doch hält er dann noch Eisen. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 4, 69). — Auch durch Flußsäure läßt sich dem Graphit Kieselsäure entziehen. SCHAFHÄUTL (*J. pr. Chem.* 19, 159). — Durch Erhitzen mit 1/14 chlorsaurem Kali und dem doppelten Gewicht Vitriolöl nebst etwas Fluornatrium (*Ann. Chim. Phys.* [3] 45, 351), oder besser durch Kochen mit Säuren und nachheriges Schmelzen mit Kalihydrat im Silbertiegel erhält man den Graphit fast vollständig rein, mit 99,96 Proc. Kohlenstoff. BRODIE. — Glühen mit dem 4-fachen Gewicht kohlens. Natron-Kali und Auslaugen der Masse mit Wasser, Salzsäure und Kalilauge entfernt den Aschengehalt vollständig. LÖWE (*J. pr. Chem.* 66, 186; *J. B.* 1855, 296). GOTTSCHALK konnte erst durch dreimal wiederholtes Schmelzen und Waschen mit Wasser und Salzsäure die Kieselsäure gänzlich ausziehen. — CL. WINKLER (*J. pr. Chem.* 98, 343; *J. B.* 1866, 111) glüht fein gepulverten Graphit mit dem gleichen bis doppelten Gewicht einer Mischung aus gleichen Theilen Schwefel und kohlens. Natron gelinde bis zum Verschwinden der Schwefelflamme, wäscht mit Wasser durch Decantiren, zieht mit verdünnter Salzsäure das Eisen und, nach vorgängigem Waschen mit Salmiaklösung,

durch Kochen mit Natronlauge die Kieselsäure aus, wäscht und glüht den fein zertheilten Graphit im bedeckten Tiegel. — Um allen Wasserstoff zu entfernen, muß man Graphit mindestens 4 bis 5 Stunden im Chlorstrome auf Rothgluth erhitzen. Regnault. — Wenn man Gußeisen, welches mit Graphitblättchen durchsetzt ist, in Salpetersalzsäure löst, so bleiben diese neben Kieselgallerte zurück; entfernt man letztere durch Lösen in Kali und öfteres Auskochen mit Wasser, so bleibt ein Graphit, welcher beim Verbrennen 2,6 Proc. weiße Asche liefert. Schmilzt man solches Gußeisen im Tiegel, so läuft das Eisen ab und man kann die Graphitblättchen von noch anhängendem Eisen durch Pulvern und Behandeln mit dem Magnet, also ohne Einwirkung einer Säure, fast völlig befreien. Also gehört das Eisen nicht wesentlich zum Graphit, wie man früher annahm. Sefström (*Pogg.* 16, 168). — Karsten untersuchte einen Hochofengraphit von 2,3285 spec. Gew., welcher ohne Rückstand verbrannte. Ein von Wollaston untersuchter hielt etwas Mangan, ein von Gmelin untersuchter ließ beim Verbrennen einen weißen Rückstand, der sich wie Kieselsäure verhielt.

2. *Amorphe Kohle.* a. Man glüht heftig im verschlossenen Tiegel solche stickstofffreie organische Verbindungen, die beim Verbrennen keine Asche liefern, z. B. sehr reinen Zucker, oder leitet die Dämpfe flüchtiger organischer Verbindungen, wie des Weingeists, Aethers, flüchtigen oder fetten Oels durch eine weißglühende Porzellanröhre. — Weißgeglühte Zuckerkohle hält noch 0,6 Proc. Wasserstoff und 3,1 Proc. Sauerstoff, nach nochmaligem dreistündigem Glühen im stärksten Gebläsefeuer noch 0,2 Proc. Wasserstoff und 0,5 Proc. Sauerstoff. Erdmann u. Marchand. — Durch Glühen im Chlorstrome läßt sich der Wasserstoff entfernen. Berthelot. — b. Aus Kohlenoxydgas wird durch den elektrischen Funkenstrom oder durch helle Rothgluth Kohle abgeschieden. H. Deville. — c. Bei der Zersetzung des Cyans mittelst des elektrischen Funkens besteht die Ausscheidung fast vollständig aus amorpher Kohle. Berthelot.

Unter gewissen Umständen scheint sich aus organischen Verbindungen ein äußerlich dem Graphit ähnlicher, ganz oder nahezu wasserstofffreier Kohlenstoff abzuscheiden: 1. In Porzellanöfen, welche keinen guten Zug haben, setzt sich wasserstofffreier Kohlenstoff in schwarzgrauen, langen, dünnen, theils graden, theils verzweigten, nicht krystallischen Fäden ab, die unter dem Mikroskop Metallglanz zeigen. Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* 4, 67). — 2. *Gaskohle.* Bei dem Glühen der Steinkohlen in gußeisernen (noch mehr in thönernen) Gasretorten setzt sich an ihren oberen Theil und Hals eine eisengraue, harte, schieferige und an Risse eine concentrischstrahlige, warzenförmige Kohle ab. Colquhoun. — 3. Bei der Stahlbereitung nach Mackintosh leitet man über in irdenen Gefäßen stark glühende Eisenstäbe Steinkohlengas; tritt dieses in rascherem Verhältniß zu, als in welchem sein Kohlenstoff durch das Eisen aufgenommen wird, so scheidet sich Kohle in folgenden drei Formen aus: a. in metallglänzenden, harten, dichten Massen, von muscheligem Bruch, kaum mit dem Federmesser zu ritzen; b. als feines Pulver, dem Kienruß ähnlich, aber schwerer und von dichterem Korn. Diese zwei Arten bedecken den Stahl und auf ihnen befindet sich c. Kohle in schwarzen, metallglänzenden, haarförmigen, etwas spröden Fäden, von welchen Tausende zu Locken vereinigt sind, nicht in der Lichtflamme, aber vor dem Löthrohr völlig verbrennbar. Colquhoun (*Ann. Phil.* 28, 1). Braylay (*Ann. Phil.* 28, 192). — Leitet man über in einer Porzellanröhre weißglühenden Eisendrath ölbildendes Gas, so verwandelt er sich in Stahl und bedeckt sich mit sprödem Graphit, der 2 Proc. Eisen hält; aber zugleich setzt sich in der Röhre elastische, spröde, langsam, aber ohne Rückstand verbrennende graphitähnliche Kohle ab. Sefström. [Diese Massen bestehen ohne Zweifel entweder ganz, wie die Gaskohle, oder doch großentheils aus amorpher Kohle (1, 2, 69).]

Die beim Durchleiten von Schwefelkohlenstoffdampf durch ein glühendes Porzellanrohr in Form dieses letzteren sich absetzende Kohle ist metallglänzend, klingend, dehnt sich stark aus beim Erwärmen, leitet Elektricität und Wärme gut. Eben so verhält sich in Dampf von Schwefelkohlenstoff oder Weingeist, Holzgeist u. s. w. stark geglühte Holzkohle. Sidot (*Compt. rend.* 70, 605).

Leitet man einen schwachen elektrischen Strom 2 Monate lang durch Kohle

als positiven, Platin als negativen Pol in angesäuertes Wasser, so bildet sich eine schwarze Schicht ohne Spur von Krystallisation auf dem Platindrath. DESPRETZ. — Ein 6 Monate lang durch weingeistigen flüssigen Chlorkohlenstoff geleiteter schwacher elektrischer Strom erzeugte auf dem Platin des negativen Pols (bei positiver Polendung von Kupfer) einen bräunlichen, warzenförmigen, einzelne glänzende Flächen zeigenden Absatz, fast so hart wie im elektrischen Flammenbogen verflüchtigte Kohle. DESPRETZ (*Compt. rend.* 37, 369; *J. B.* 1853, 319). — Nach LIONNET (*Compt. rend.* 63, 213; *J. B.* 1866, 111) wird Schwefelkohlenstoff durch eingetauchtes spiralförmig mit Zinnfolie umwundenes Platin- oder Goldblech in der Weise zersetzt, daß sich Schwefelzinn und ein Absatz von krystallischem Kohlenstoff bilden.

Künstlicher Diamant von CAGNIARD DE LA TOUR ist Kohle, innig gemengt mit einer harten krystallisirten Schlacke, welche Thonerde und Eisenoxyd nebst Spuren von Kieselerde und Manganoxyd hält. THÉNARD (*J. chim. méd.* 5, 38 u. 39; *Pogg.* 14, 525). — GANNAL's vermeintlicher künstlicher Diamant, durch Eintauchen von Phosphor in Schwefelkohlenstoff erhalten, erwies sich als Phosphor (*J. Chim. méd.* 4, 382; *Pogg.* 14, 387; 15, 311).

Eigenschaften. Der *Diamant* bildet meist farblose, durchsichtige, oft wasserhelle, doch auch gefärbte (meist graue oder braune, aber auch gelbe, rothe und blaue, selten schwarze) in verschiedenen Graden minder durchsichtige Krystalle. Tesseral und zwar tetraedrisch-hemiedrisch. $\frac{O}{2}$ und $-\frac{O}{2}$, beide häufig im Gleichgewicht (gewöhnlichste Form in Ostindien), ∞O (Brasilien), ∞O∞, ∞$O^{3/2}$, ∞$O^{4/3}$, 2 O, 3 $O^{3/2}$. Die Krystallflächen in der Regel gekrümmt, und die Gestalten durch ungleiche Ausdehnung einzelner Flächen verzerrt. Spaltbar parallel O. Zwillingskrystalle häufig nach dem Gesetze: Zwillingsebene = O, wobei die Krystalle in der Richtung der Zwillingsaxe sehr oft verkürzt sind; seltener sind die Durchkreuzungszwillinge mit parallelen Axensystemen.

Spec. Gew. = 3,5 bis 3,6; von größter Härte, von eigenthümlichem Glanze, vom stärksten Lichtbrechungsvermögen. Selten derb, in schwarzen oder bräunlich-schwarzen Körnern und Bruchstücken, bis zu ein Kilogramm schwer (*Carbon, Carbonat, Carbonado* der Steinschleifer) von 3,012 bis 3,255 spec. Gew., RIVOT (*Ann. min.* [4] 14, 423; *J. B.* 1849, 715), unter der Lupe krystallisch-feinkörnige Structur und kleine Hohlräume mit Oktaedern zeigend. KENNGOTT (*Mineral. Jahresber.* 1859, 81; *J. B.* 1860, 742). — Sogenannter *anthracitischer Diamant* (aus Brasilien?) gleicht dem Anthracit, hat aber Diamanthärte, spec. Gew. = 1,66, und besteht aus 97 Proc. C, 0,5 H und 1,5 O. In Kugeln und zapfenförmigen Massen, die zum Theil aus concentrischen Lagen bestehen. DOUHET (*Les Mondes,* April 1867). — Der Diamant leitet nicht die Elektricität.

Der natürliche *Graphit* oder das *Reißblei* krystallisirt hexagonal und zwar rhomboedrisch. KENNGOTT (*Wien. Akad. Ber.* 13, 469; *J. B.* 1854, 806) beobachtete an Krystallen von Ticonderoga (New-York) ∞P2, 2P2, $^2/_3$P2; 2P2 : 0P = 110°; $^2/_3$P2 : 0P = 137°; außerdem ein Rhomboeder R = 85°30′; R : 0P = 122°. Ein zweites Rhomboeder konnte nicht gemessen werden. HAIDINGER (*Handb. d. bestimm. Miner.*, Wien 1845, 513) fand noch eine Deuteropyramide $^1/_4$P2. Spaltbar parallel 0P, sehr vollkommen; die Basis mit triangulärer Streifung, entsprechend den Combinationskanten mit R. Eine zweite Spaltbarkeit, parallel R, unvollkommen. — Dagegen betrachtet NORDENSKJÖLD (*Pogg.* 96, 100; *J. B.* 1855, 904) die Graphitkrystalle von Ersby und Storgard in Finnland als monoklinisch. Er nimmt die Hauptspaltungsfläche als Orthopinakoid; die scheinbar sechsseitige Säule zerfällt in ein Klinopinakoid und in vier Oktaederflächen P2̀; P2̀ : ∞P$\bar{\infty}$ = 106°.

Spec. Gew. = 2,14, FUCHS, bis 2,273, REGNAULT, 2,229, KENNGOTT, 2,25 u. 2,26 (gereinigter), BRODIE, 2,105 bis 2,583, MÈNE, 1,802 bis 1,844 (gereinigter), LÖWE. Stahlgrau, fettig anzufühlen, abfärbend, Härte = 0,5 bis 1 (eine von KENNGOTT beobachtete Varietät hatte jedoch die Härte des

Gypses). Sehr guter Leiter der Elektricität. Der künstliche Graphit, mit Ausnahme des durch elektrische Schmelzung erhaltenen, verhält sich ähnlich. — Beim Erhitzen mit einer Mischung aus 1 Th. Salpetersäure und 4 Th. Vitriolöl nimmt der Graphit Purpurfarbe an und zerfällt zu Stücken, die nach dem Auswaschen wie Graphit, aber dunkler aussehen, beim Erhitzen sehr stark aufschwellen und außer Kohlenstoff die Elemente der Schwefelsäure neben Wasserstoff und Sauerstoff enthalten. Vitriolöl mit chroms. oder chlors. Kali wirkt ebenso. BRODIE. Aehnliches hatten schon früher SCHAFHÄUTL (*J. pr. Chem.* 21, 153. — 76, 300) und MARCHAND (*J. pr. Chem.* 35, 320) beobachtet. Nach GOTTSCHALK läßt sich jedoch die Schwefelsäure durch wiederholtes Auskochen mit Wasser vollständig entfernen und bleibt unveränderter Graphit. Die nach dem Erhitzen bleibende aufgeblähte Masse, von mattgrauer bis schwarzer Farbe und leichter verbrennlich als der ursprüngliche Graphit, ist ebenfalls chemisch unveränderter Graphit.

Die durch Glühen einer organischen Substanz, so wie nach den anderen I, 2, 66 unter 2. angeführten Verfahrungsweisen, erhaltene *Kohle* erscheint unkrystallisch, von ungefähr 1,57 (Gaskohle von 1,885, MÈNE) spec. Gew., undurchsichtig, schwarz, häufig metallglänzend, weich (jedoch durch heftiges Glühen bis zum Ritzen des Glases erhärtend) und leitet die Elektricität sehr gut. — Aller Kohlenstoff gehört zu den am schwierigsten schmelzbaren und verdampfbaren Stoffen und ist geschmack- und geruchlos.

SORBY (*Edinb. Phil. J.* 50, 149; *J. B.* 1851, 307) nimmt 4 Modificationen des Kohlenstoffs an: 1. *Diamant*, Grundform Oktaeder, spec. Gew. 3,52; — 2. *Graphit*, hexagonal, spec. Gew. 2,18; — 3. *harte Cokes*, Grundform Würfel, spec. Gew. 1,89; — 4. *Anthracit*, zu welchem auch Holzkohle und Kienruß gehören, quadratisch, spec. Gew. 1,76. Um unter dem Mikroskop die Krystallform von 3 und 4 erkennen zu können, soll man sie mit Kreide fein zerreiben und letztere mit Säure ausziehen.

BREITHAUPT (*Berg- u. Hüttenmänn. Zeitschr.* 1859, 348; *J. B.* 1859, 765) vermuthet, daß ein zu Singbhom bei Calcutta vorkommender schwarzer, metallglänzender, krystallischer Kohlenstoff eine neue Modification darstellen möge.

Als entscheidendes Merkmal zur Erkennung der drei Hauptgattungen des Kohlenstoffs, so wie zur Trennung derselben, wenn sie zusammen vorkommen, benutzt BERTHELOT die Verschiedenheit ihres Verhaltens gegen chlors. Kali und rauchende Salpetersäure, die übrigens schon früher von GOTTSCHALK (*J. pr. Chem.* 95, 326) angegeben war. Unterwirft man die verschiedenen Arten des Kohlenstoffs der von BRODIE zur Darst. der Graphitsäure (VII, 457; I, 2, 80) vorgeschriebenen Behandlung, so bleibt schwarzer und weißer Diamant, auch als feines Pulver, völlig unangegriffen; die Graphitarten geben, auch wenn sie durch Chlor in Weißglühhitze völlig von Wasserstoff befreit sind, Graphitsäure; die verschiedenen Arten künstlicher amorpher Kohle lösen sich unter Bildung humusartiger Substanzen vollständig auf. — Beim Graphit lassen sich nach den verschiedenen Eigenschaften, welche die Graphitsäure (I, 2, 80), das Hydrographitoxyd und das Pyrographitoxyd, je nach den verschiedenen, ihrer Darstellung verwandten Arten desselben zeigen, namentlich drei Gattungen unterscheiden: a. *Natürlicher Graphit*, b, *Gußeisengraphit* und c. *elektrischer Graphit* (durch Schmelzung irgend welchen Kohlenstoffs im elektrischen Flammenbogen erhalten). — Holzkohle, Thierkohle, Meteoritenkohle (vom Meteoriten von Orgueil) lösen sich vollständig auf; eben so, jedoch schwieriger, Anthracite, harte und weiche Gaskohle, die durch Hitze allein aus Koblenwasserstoffen abgeschiedene Kohle, selbst die dichten, metallglänzenden Blättchen, die sich an den Röhrenwänden abgesetzt haben, so wie die gewöhnlichen Cokes. Die aus Benzol und Naphtalin durch Erhitzen auf 280° mit einer zur Erzeugung völlig mit Wasserstoff gesättigter Verbindungen ungenügenden Menge von Jodwasserstoffsäure erhaltene kohlige Substanz, so wie die durch Weißglühen in Wasserstoff daraus erhaltene Kohle, geben beim Verdünnen der durch Einwirkung von chlors. Kali und Salpetersäure hergestellten Lösung einen Niederschlag, der zwar der Graphitsäure ähnlich, aber doch davon verschieden ist und wahrscheinlich, wie die durch Salpetersäure allein aus Benzolkohle erhaltene verpuffende Substanz, die Elemente der Salpetersäure enthält. Alle diese Kohlenarten enthalten daher keine Spur Graphit. Die durch elektrische Funken aus Sumpfgas

abgeschiedene Kohle liefert eine Spur, die aus Cyan abgeschiedene noch weniger Graphitsäure. Die durch unvollständige Oxydation bei der Verbrennung entstandene Kohle, wie Kienruß, gewisse Arten von Cokes und in etwas höherem Maße im Sauerstoffstrom entzündete und rasch abgelöschte Gaskohle enthalten geringe Mengen, die durch langsame Verbrennung des Acetylen-Kupferchlorürs entstandene keinen, die aus kohlens. Natron in der Glühhitze durch Phosphor abgeschiedene Kohle wenig, die durch Natrium abgeschiedene viel Graphit. Schwefelkohlenstoff, Jodäthyl, Chlorkohlenstoff liefern bei der Zersetzung durch Rothgluth eine stark graphithaltige Kohle; die aus den beiden letzten gebildete Graphitsäure ist der des elektrischen Graphits ähnlich; durch Weißglühen von amorpher Kohle in Chlor oder Jod wird dagegen kein Graphit gebildet. Der in Rothgluth durch Chlor aus diamantartigem Bor ausgeschiedene Kohlenstoff ist Graphit. Der Kohlenstoff des weißen Gußeisens, durch Quecksilberchlorid oder durch Chlor in Dunkelrothgluth abgeschieden, ist ein Gemisch von amorpher Kohle und Graphit. — Berthelot schließt aus diesen Thatsachen, daß, während der aus Wasserstoffverbindungen austretende Kohlenstoff vorzugsweise den amorphen Zustand annimmt, der aus den Verbindungen mit Chlor, Jod, Schwefel, Bor und vielleicht mit Sauerstoff austretende ein Bestreben zeige, Graphit zu bilden. Der graphitartige und der amorphe Kohlenstoff sind wahrscheinlich nicht als verschiedene Arten des Kohlenstoffs selbst zu betrachten, die etwa in den Verbindungen als solche bestanden hätten, sondern als entsprechende polymere Zustände des Kohlenstoffs. Berthelot.

Van Kerckhoff (*Arch. néerland.* 2, 280; *J. B.* 1867, 28) vermuthet, daß das Atom sowohl, wie das Molekül des amorphen Kohlenstoffs C^2, das des Graphits C^3, das des Diamants C^4 sei, da unter dieser Annahme die Producte der Atomgewichte in die spec. Wärmen derselben der durch das Dulong-Petit'sche Gesetz geforderten Mittelzahl 6,4 annähernd entsprechen würden.

Diamant, der Flamme eines sehr starken Knallgasgebläses auf einer Unterlage von Kalk oder Reißblei ausgesetzt, verbrennt schnell; der noch unverbrannte Theil ist an den Ecken abgerundet und rauher geworden, hat viel von seinem Glanz verloren und zeigt viele Sprünge, den Blätterdurchgängen entsprechend. Ob oberflächliche Schmelzung eingetreten, ist nicht ausgemacht. Silliman. Diamant, auf Magnesia dem Knallgasgebläse ausgesetzt, wird schwarz und zersplittert in Stücke von muschligem Bruche; auf Pfeifenthon erhält er viele Einschnitte und scheint etwas geschmolzen. Murray (*Ann. Phil.* 22, 463). Läßt man einen Diamant im Knallgasgebläse größtentheils verbrennen, so hat der Rückstand abgeschmolzene Ecken und erscheint zur Hälfte geschmolzen. Marx (*Schw.* 47, 324). — Diamant erweicht zwischen den Kohlenspitzen einer starken elektrischen Batterie, wird cokesartig, vermindert sein spec. Gew. von 3,336 auf 2,678, bleibt so hart, daß er Glas ritzt, ist aber bröcklich. Im Wasserstoff- oder Kohlenoxyd-Knallgasgebläse verschwindet er, ohne zu erweichen. Jacquelain (*Ann. Chim. Phys.* [3] 20, 459; *J. B.* 1847 u. 1848, 333). — Bei Anwendung einer Batterie von 500 bis 600 Paaren wird er zu Graphit und schmilzt zu kleinen Kugeln. Despretz. Zwischen den Kohlenspitzen einer kräftigen galvanischen Batterie nimmt Diamant allmählich an Volum zu, schwillt dann plötzlich zu 8- bis 10-facher Größe an und wird glasartig, weiß, undurchsichtig, bleibt aber nichtleitend für Elektricität; er zersplittert mitunter auch zu kohleartigen Bruchstücken. Gassiot (*Chem. Gaz.* 1850, 338; *J. B.* 1850, 252). — Elsner (*J. pr. Chem.* 99, 257; *J. B.* 1866, 35) nimmt an, daß Graphit im Porzellanofenfeuer flüchtig sei, da Porzellan in zuvor geglühten graphithaltigen Kapseln sich schwärzt. Dagegen beruht diese Schwärzung nach Regnault (*Ann. Chim. Phys.* [4] 7, 450; *J. B.* 1866, 22) auf der Verflüchtigung eines Kohlenwasserstoffs, von dem der Graphit durch Glühen allein nicht vollständig befreit werden kann. — Bei der Behandlung diamantartigen Bors mit Chlor in Weißgluth beobachtete Berthelot, daß ein Theil der Graphitkrystalle sich in einiger Entfernung vom Einwirkungsorte abgesetzt hatte; er schreibt dies indeß einer vorübergehenden Bildung einer Doppelverbindung von Chlor mit Kohlenstoff und Bor zu. — Im elektrischen Flammenbogen verflüchtigt sich Graphit. Despretz. — Auch Silliman und Hare hatten bei Anwendung von Graphit als positiven Pol des Deflagrators am negativen Polende geschmolzene Kügelchen von Graphit erhalten; der angewandte Graphit war übrigens nicht aschenfrei gewesen. Die geschmolzenen, Glas ritzenden, die Elektricität nicht leitenden, theils schwarzen und vom Magnet anziehbaren, theils farblos durchsichtigen, nicht magnetischen Kügelchen, welche

Silliman durch Erhitzen von Graphit im Knallgasgebläse erhalten hatte, waren wohl nur geschmolzene Asche, wie Vanuxem (*Schw.* 43, 253) annahm, der auch die durch Verflüchtigung mittelst des Deflagrators erhaltenen Kügelchen dafür hielt, wogegen jedoch Hare (*Sill. am. J.* 10, 110) anführte, daß dieselben beim Verbrennen im Knallgase nur sehr wenig Rückstand hinterließen und bei starkem Erhitzen mit Salpeter unter Bildung von kohlensaurem Kali und wenig Eisenoxyd verpufften. — Bei Anwendung von zugespitzten Cylindern aus mit Wasser ausgekochter Mahagoniholzkohle, Hare, Silliman, oder mit Salzsäure und Wasser ausgekochter Ahornkohle, Silliman, als Polenden des Deflagrators entsteht, in Stickgas sowohl wie in der Luft, am positiven Pol eine becherförmige Vertiefung, am negativen dagegen ein bis 1/8 Zoll lang werdender Anwuchs, der unter dem Vergrößerungsglas eine geschmolzene warzige oder traubenförmige, glatte, metallglänzende, grauschwarze Oberfläche und nicht faserigen Bau zeigt und in der Glühhitze sehr langsam unter Erzeugung von Kohlensäure verbrennt, wobei entweder keine oder eine gelblichgraue Asche zurückbleibt. Es wird also verdampfte Kohle vom positiven zum negativen Pol übergeführt. Bei Berührung der die Polenden bildenden Kohlen kleben sie zusammen. — Dasselbe Resultat erhielten Griscom (*Ann. Phil.* 22, 73) und West (*Ann. Phil.* 21, 314). — Im luftverdünnten oder luftleeren Raum der Wirkung einer Batterie von 500 bis 600 Paaren oder eines kräftigen Inductionsstromes ausgesetzt, wird Kohle zu Graphit, läßt sich biegen und zusammenschweißen und schmilzt und verflüchtigt sich zuletzt, einen schwarzen krystallischen Anflug an den Wänden des Glases bildend; bei einmonatlicher Unterhaltung des Flammenbogens im luftleeren Raume zwischen einem Cylinder aus fast aschenfreier Zuckerkohle als positivem und Platindrath als negativem Pole hatte sich auf dem letzteren Kohle abgesetzt, die unter dem Mikroskop theilweise schwarze oder weiße, durchscheinende Oktaedertheile zeigte, von der Härte des Diamantstaubes und dem Glanze roher Diamanten. Despretz. — Einen für Graphit auffallenden Glanz und Formen, die wegen ungleichmäßiger Ausbildung der Spitzen bei oberflächlicher Betrachtung an Oktaeder erinnern konnten, zeigten bisweilen die bei Einwirkung von Chlor auf Bordiamanten verflüchtigten Krystalle; doch bestanden dieselben, eben so wie die verflüchtigte Kohle von Despretz und die im elektrischen Flammenbogen umgewandelten Diamanten Jacquelain's, aus Graphit; Letzterer bildet sich bei elektrischer Erhitzung von Kohle nur am negativen Pole, während am positiven sich höchstens Spuren davon finden; zur Graphitbildung ist Verflüchtigung der Kohle nicht erforderlich; auch bei bloßer Erweichung findet sie am negativen Pole statt. Berthelot.

Der Kohlenstoff ist in den meisten Verbindungen vierwerthig, in einzelnen zweiwerthig. — Atomgewicht = 12. Dumas u. Stas fanden durch Verbrennung von Diamant im Mittel von 5 Versuchen 12,0008, von Graphit im Mittel von 9 Versuchen 11,9971, Erdmann u. Marchand auf beide Weisen im Mittel von 9 Versuchen 12,0087; Liebig u. Redtenbacher aus dem durch Glühen ermittelten Silbergehalt verschiedener organischer Silbersalze 12,1366, oder nach Berechnung ihrer Resultate nach der Methode der kleinsten Quadrate durch Strecker 12,0664. — Berzelius u. Dulong (*Ann. Chim. Phys.* 15, 386) hatten aus dem specifischen Gewicht der Kohlensäure und des Sauerstoffs das Atomgewicht zu 12,2301 berechnet, was wegen der damals unbekannten Abweichung der Kohlensäure vom Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetz ein ungenaues Resultat ergeben mußte. In den Resultaten seiner Analysen von kohlens. Bleioxyd, welche das Atomgewicht 12,2248, und von oxalsaurem Bleioxyd, welche von 12,2418 bis 12,3309 ergaben, sah Berzelius später eine Bestätigung jener Zahl. Wrede (*Berz. Jahresb.* 22, 72) fand aus den Verhältnissen der spec. Gew. von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sauerstoffgas unter Berücksichtigung der Unterschiede in der Zusammendrückbarkeit und Annahme der von Magnus und Regnault gefundenen Ausdehnungscoefficienten das Atomgewicht 12,0192. [Unter Zugrundelegung des von Regnault gefundenen spec. Gew. des Sauerstoffs würde sich aus Wrede's spec. Gew. der Kohlensäure das Atomgewicht 12,0037, aus dem des Kohlenoxyds 12,0105 berechnen.] Dumas u. Stas und Erdmann u. Marchand betrachteten die Zahl 12 als die wahrscheinlichste. Stas nahm später (*Inst.* 1849, 1; *J. B.* 1849, 223) nach Versuchen über das zur Umwandlung von Kohlenoxyd in Kohlensäure erforderliche Verhältniß von Sauerstoff an, daß das Atomgewicht des Kohlenstoffs zwischen 12 und 12,01 liege.

Verbindungen des Kohlenstoffs.

Kohlenstoff und Sauerstoff.

A. *Kohlenoxyd. CO.*

Kohlenoxydgas, kohligsaures Gas.

Bildung. 1. In geringer Menge bei der Oxydation vegetabilischer Substanzen durch Sauerstoff oder atmosphärische Luft, insbesondere der Pyrogallussäure, Gallussäure und Gerbsäure in alkalischer Lösung. Boussingault (*Ann. Chim. Phys.* [3] 66, 295; *J. B.* 1862, 505. — *Compt. rend.* 57, 885; *J. B.* 1863, 389); F. Calvert (*Compt. rend.* 57, 873; *J. B.* 1863, 389); Cloez (*Compt. rend.* 57, 875; *J. B.* 1863, 389). — 2. Unter gewissen Umständen bei der Zersetzung vegetabilischer Substanzen durch Gährung (?). Kohlenoxyd findet sich neben Kohlensäure im Darmkanal des aufgeblähten Rindviehs. Pflüger (*Kastn. Arch.* 9, 98). — Reiset (*Compt. rend.* 66, 176) fand nur Kohlensäure, Sumpfgas und Stickgas. — 3. Bei der trocknen Destillation vieler organischen Verbindungen. — 4. Bei der Verbrennung von Kohle oder organischen Verbindungen an der Luft. — Findet dieselbe bei niederer Temperatur statt, so bildet sich fast ausschließlich Kohlensäure, selbst wenn die Luft eine starke Kohlenschicht durchstreichen muß; in starker Weißgluth entsteht fast nur Kohlenoxyd. Barreswil (*J. Pharm.* [3] 25, 172; *J. B.* 1854, 299). — 5. Wenn Körper, welche nur in hoher Temperatur ihren Sauerstoff abgeben, mit Kohle oder Graphit geglüht werden. — Wasserdampf, durch gut ausgeglühte Holzkohle geleitet, welche in einer Porzellanröhre glüht, bildet Wasserstoff-, Kohlenoxyd- und Kohlensäuregas. Clement u. Desormes (*Gilb.* 9, 423). 100 Maß des erhaltenen Gasgemenges hielten 56,21 Wasserstoff, 28,96 Kohlenoxyd, 14,63 Kohlensäure und 0,19 Sumpfgas, also grade 2 At. Kohlenoxyd auf 1 At. Kohlensäure, was jedoch vielleicht zufällig ist; bei Anwendung gewöhnlicher, nicht zuvor ausgeglühter Kohle hält das Gemenge 7,55 Maß Sumpfgas, welches sich auch beim Glühen der Kohle für sich entwickelt. Bunsen (*Pogg.* 46, 207). Wirkt viel Wasserdampf auf wenig Kohle, so entsteht neben Wasserstoffgas vorzugsweise Kohlensäure, wenig Kohlenoxyd. Gmelin. Vgl. I, 2, 37, Wassergas, und I, 2, 75. — Alle Metalloxyde, welche ihren Sauerstoff an die Kohle nur bei stärkerer Glühhitze abtreten, wie Zinkoxyd, Eisenoxydoxydul, Manganoxydul erzeugen Kohlenoxydgas oder ein Gemenge desselben mit Kohlensäure. Das Gichtgas der Eisenhochöfen hält 25 bis 32, das der Kupferschieferöfen 13 bis 19 Proc. Kohlenoxydgas. Bunsen (*Pogg.* 46, 193. — 50, 81). Die Verhältnisse sind ähnlich, wie beim Verbrennen der Kohle in der Luft; Bleioxyd bildet Kohlensäure mit höchstens 1 Proc. Kohlenoxyd, Zinkoxyd, welches erst bei höherer Temperatur reducirt wird, Kohlenoxyd mit kaum 10 Proc. Kohlensäure; Gyps bildet Kohlensäure, Glaubersalz Kohlenoxyd. Barreswil. Nach Unger (*Ann. Pharm.* 63, 240) bildet Glaubersalz etwas unter Silberschmelzhitze wesentlich Kohlensäure und nur Spuren von Kohlenoxyd. — 6. Aus Kohlensäure durch den elektrischen Funken neben Sauerstoff. W. Henry; Dalton; H. Buff u. A. W. Hofmann (*Ann. Pharm.* 113, 140; *J. B.* 1860, 28); H. Deville. — 7. Durch starkes Erhitzen der Kohlensäure; bei 1300° wird dieselbe theilweise in Kohlenoxyd und Sauerstoff zerlegt. H. Deville. — 8. Wenn freie oder an Alkalien oder Erdalkalien gebundene Kohlensäure in starker Glühhitze mit Wasserstoff, Kohle, Eisen, Zink zusammenkommt, wo sie an diese Stoffe ihr zweites Atom Sauerstoff abgiebt. Bei Silberschmelzhitze wird die Kohlensäure von Kohle noch nicht reducirt. Unger. — 9. Bei der Zersetzung von Oxalsäure, Ameisensäure, Blutlaugensalz und anderen organischen Verbindungen.

Darstellung. 1. Man erhitzt fein gepulvertes gelbes Blutlaugensalz mit dem 8- oder 10-fachen Gewichte Vitriolöl; es entwickelt sich reines Kohlen-

oxydgas. $K^4.Fe.(CN)^6 + 6H^2O + 6H^2.O^2.SO^2 = 6CO + 2K^2.O^2.SO^2 + Fe.O^2.SO^2 + 3(NH^4)^2.O^2.SO^2$. Fownes (*Phil. Mag. J.* 24, 21). Es entwickeln sich anfangs etwas Kohlensäure und schweflige Säure, dann reines Kohlenoxyd. Grimm u. Ramdohr (*Ann. Pharm.* 98, 127; *J. B.* 1856, 438). — 2. Man erhitzt ein ameisensaures Salz mit Vitriolöl. — 3. Man erhitzt Oxalsäure oder ein oxalsaures Salz mit Vitriolöl und beseitigt die beigemengte Kohlensäure. — Cheverrier (*Compt. rend.* 69, 138) thut dies durch Ueberleiten über glühende Kohlen und Waschen mit Kalilauge und Kalkwasser. — 4. In einem mit einer Glasröhre versehenen Flintenlauf werden geglüht: Eisenoxyd oder Zinkoxyd mit geglühter Kohle oder mit Graphit; — oder kohlens. Kali, Natron. kohlens. Baryt, Strontian. Kalk mit geglühter Kohle, mit Graphit oder Eisenfeile; — oder man leitet Kohlensäure mehrmals über in einem Flintenlaufe glühende, zuvor ausgeglühte Kohle oder über Eisenfeile. — Das beigemengte Kohlensäuregas entzieht man durch Kalilauge.

Eigenschaften. Farbloses Gas. Spec. Gew.: 0,96779 Wrede, 0,9678 Cruikshanks, 0,96812 Marchand, 0,9698 Thomson. — Brennbar; unterhält nicht das Verbrennen brennbarer Körper; geschmacklos, von schwachem, eigenthümlichen Geruch; kleine Thiere sterben darin augenblicklich; eingeathmet erregt es sogleich Schwindel und Anwandlung von Ohnmacht, Clement u. Desormes, selbst mit 1/4 Luft gemengt, H. Davy; viel giftiger als Kohlensäure. — Kohlenoxydgas wird bei einem Druck von 2790 Atmosphären noch nicht zur Flüssigkeit verdichtet. Natterer (*Wien. Akad. Ber.* 12, 199; *J. B.* 1854, 88).

				Maß.	Spec. Gew.
C	12	42,86	Kohlenstoffdampf	1	0,82922
O	16	57,14	Sauerstoffgas	1	1,10563
CO	28	100,00	Kohlenoxydgas	2	1,93485
				1	0,96742

[1 Aequiv. Kohlenoxyd, CO, = 14.]

Kohlenoxydgas durchdringt bei Rothgluth Eisen in geringer Menge; ein schmiedeeisernes Rohr von 1,7 Mm. Wandstücke, welches in der Minute auf 1 Quadratmeter Fläche 76,5 Cubikcm. Wasserstoff durchgehen ließ, ließ unter gleichen Umständen nur 0,284 Kohlenoxydgas durch. Graham (*Lond. R. Soc. Proc.* 16, 422; *Ann. Pharm. Suppl.* 6, 284). — Gußeisen, welches übrigens auch bei gewöhnlicher Temperatur nicht völlig undurchdringlich für Gase ist, läßt in Rothgluth das Kohlenoxyd noch leichter durchgehen. Die zwischen den Wänden eines auf dunkle bis helle Rothgluth geheizten gußeisernen Ofens und einem denselben umgebenden eisernen Mantel cirkulirende Luft enthielt bis zu 0,132 Proc. Kohlenoxydgas. H. Sainte-Claire Deville u. Troost (*Compt. rend.* 66, 83).

Zersetzungen. 1. Kohlenoxydgas zerfällt schon bei lebhafter Rothgluth theilweise in Kohlenstoff und Kohlensäure, selbst bei Gegenwart überschüssiger Kohle. $2\,CO = C + CO^2$. H. Deville. — 2. Durch den elektrischen Funkenstrom wird es langsam in Kohlenstoff und Kohlensäure zerlegt, vollständig nur dann, wenn die Kohlensäure in dem Maße, wie sie sich bildet, durch Kalilauge fortgenommen wird. H. Deville. — Der Inductionsfunkenstrom ist ohne Einwirkung. H. Buff u. A. W. Hofmann. — Durch den Einfluß stiller elektrischer Entladungen erleidet Kohlenoxydgas unter Bildung eines zusammenhängenden, broncefarbigen, anscheinend in Wasser löslichen Absatzes [wohl Kohle] auf dem Platindrath des positiven Pols eine Zusammenziehung bis auf 1/3 seines Volumens, die durch elektrische Funken oder durch Erhitzen größtentheils wieder aufgehoben wird. Das nach der Zusammenziehung gebliebene Gas bestand aus Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd. Tait u. Andrews (*Pogg.* 112, 272; *J. B.* 181, 101). — 3. Erhitztes Kalium oder Natrium zersetzen das Gas, ersteres mit Ent-

zündung, unter Bildung von Kali oder Natron und Kohle. GAY-LUSSAC u. THÉNARD (*Recherches* 1, 266). Zu dieser Zersetzung ist Glühhitze erforderlich. KÜHNEMANN. — In niederer Temperatur geschmolzen, absorbirt das Kalium Kohlenoxyd und bildet damit sogenanntes Kohlenoxydkalium. LIEBIG, HELLER (s. V, 485; *Suppl.* 982). — Das Kalium verbindet sich bei etwa 80° langsam mit Kohlenoxyd zu mattgrauen baumartigen Krystallaggregaten, wahrscheinlich von der Zusammensetzung K^2CO. Diese Verbindung nimmt dann schon bei niedrigerer Temperatur rasch unter bedeutender Erhitzung mehr Kohlenoxyd auf und geht unter Beibehaltung der Form in eine dunkelrothe Substanz von der Zusammensetzung KCO über, wahrscheinlich ein Gemenge von wasserfreiem Kali und rhodizons. Kali. BRODIE (*Chem. Soc. Qu. J.* 12, 269; *J. B.* 1859, 124). — Bei Bildung dieser rothen Substanz hat wahrscheinlich Feuchtigkeit mitgewirkt. LERCH (*Wien. Akad. Ber.* 45, 721; *J. B.* 1862, 721). — Das Kohlenoxyd wird von Kalium nicht ohne Zersetzung absorbirt; bei Temperaturen unter Glühhitze entsteht, auch bei völliger Abwesenheit von Feuchtigkeit, wasserfreies Kali und eine schwärzlichrothe, mit Wasser rhodizons. Kali gebende Substanz. KÜHNEMANN (*de Kalio, etc.*, Leipzig 1863, 11; *J. B.* 1864, 180). — Natriumamid bildet beim Erhitzen mit Kohlenoxyd Cyannatrium. BEILSTEIN u. GEUTHER (*Ann. Pharm.* 108, 88; *J. B.* 1858, 118). — Bei heftigem Glühen von Stickstoffmagnesium in Kohlenoxydgas entstehen Cyan, Magnesia und Kohle. BRIEGLEB u. GEUTHER (*Ann. Pharm.* 123, 228; *J. B.* 1862, 103). — Eisen scheidet in der Glühhitze aus Kohlenoxyd Kohle ab. STAMMER (*Pogg.* 82, 135; *J. B.* 1851, 307).

Verbindungen. Ein Maß Wasser nimmt bei t° 0,032874 — 0,00081632 t + 0,000016421 t² Maß Kohlenoxydgas auf. BUNSEN u. PAULI (*Ann. Pharm.* 93, 16; *J. B.* 1855, 280). — Kohlenoxyd verbindet sich mit Schwefel zu Schwefelkohlenoxyd; mit Brom zu Bromkohlenoxyd, mit Chlor zu Chlorkohlenoxyd; s. diese. — Kohlenoxyd wird durch Aetzalkalien, Aetzbaryt, Aetzkalk in Gegenwart von Wasser, rascher noch von Aether, Weingeist, Holzgeist unter Bildung von Ameisensäure absorbirt. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 61, 463; *J. B.* 1861, 107). — Eisen absorbirt in dunkler Rothgluth 4,15 Vol. Kohlenoxydgas, durch Glühen im luftverdünnten Raum daraus zu entfernen. Eisendrath gab beim Erhitzen im Vacuum sein 12,5-faches Vol. größtentheils aus Kohlenoxyd bestehendes Gas ab. — Aus Oxyd reducirtes gefrittetes Silber nahm 0,15 Vol., Gold 0,29 Vol. Kohlenoxyd auf. GRAHAM (*Phil. Mag.* [4] 32, 503; *J. B.* 1866, 50). — Schmelzendes Kupfer nimmt etwas Kohlenoxydgas auf und entläßt es beim Erkalten. CARON (*Compt. rend.* 63, 1129; *J. B.* 1866, 252). Nach MATTHIESSEN u. RUSSEL (*Phil. Mag.* [4] 23, 81; *J. B.* 1862, 647) nimmt unter Kohle geschmolzenes Kupfer im Strome von Kohlenoxydgas nichts davon auf. — Salzsaure oder ammoniakalische Lösungen von Kupferchlorür und ammoniakalische Kupferoxydulsalzlösung absorbiren beträchtliche Mengen Kohlenoxydgas. LEBLANC (*Compt. rend.* 30, 488). Mit Platinchlorür bildet es eine krystallische Verbindung. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* 66, 666). — Ein Maß Weingeist absorbirt 0,20443 Maß Kohlenoxydgas; zwischen 0° und 25° bleibt der Absorptionscoefficient unverändert. CARIUS (*Ann. Pharm.* 94, 135; *J. B.* 1855, 280). — Natriumäthyl bildet mit Kohlenoxydgas Biäthylaceton $C^2H^5.CO.C^2H^5$ (*Suppl.* 600). WANKLYN (*Phil. Mag.* [4] 31, 305; *J. B.* 1866, 311). — Natrium- und Bariumalkoholat absorbiren Kohlenoxydgas unter Bildung von Aethylameisensäure. BERTHELOT (*Bull. soc. chim.* [2] 5, 1). S. auch *Suppl.* 582. — Hämoglobin geht mit Kohlenoxyd eine krystallisirbare Verbindung ein (VII, 2327). HOPPE-SEYLER (*Tübing. Unters.* 1, 124; *J. B.* 1867, 800).

B. Kohlensäure. CO^2.

Luftsäure, Bergmann, *Kreidesäure,* Keir, *Kohlensäuregas*, *fixe Luft*, Black, *mephitische Luft.*

Vorkommen. Strömt an einigen Orten als Gas aus der Erde (Grotta del cane, Pyrmont, in der Umgebung des Laacher Sees, im Lahnthal bei Ems, am Taunus). Findet sich in der Luft zu weniger als 0,0005 Maß, in größerer Menge in Kellern, Gruben (*böser Schwaden*), in allen Wässern, am meisten in Sauer- und Stahlwasser; in Verbindung mit Ammoniak, Kali, Natron, Baryt, Kalk, Strontian, Bittererde, Manganoxydul, Zinkoxyd, Bleioxyd, Eisenoxydul und Kupferoxyd; endlich in einigen organischen Flüssigkeiten. — Zur Flüssigkeit verdichtet findet sie sich in sehr geringer Menge in Hohlräumen einiger Krystalle eingeschlossen. — Simmler (*Pogg.* 105, 460; *J. B.* 1858, 675) schloß aus der von Brewster (*Pogg.* 7, 469 u. 489) beobachteten starken Ausdehnbarkeit vieler in Topas und in Quarzkrystallen eingeschlossenen Flüssigkeiten, daß sie tropfbare Kohlensäure seien; eben so Sorby (*Deutsche Ges. Ber.* 2, 125) aus der gemessenen Ausdehnbarkeit der Einschlüsse in Saphir, die zwischen 0° und 30° mit der der Kohlensäure übereinstimmte. Vogelsang u. Geissler (*Rheinl. Naturh. Ver. Ber.* 1868, 77) bestätigten dies für Quarz von Ceylon und von Poreta durch Spectralanalyse und durch die Reaction auf Kalkwasser.

Bildung. 1. Beim Verbrennen kohlenstoffhaltiger Körper in Luft oder Sauerstoffgas. — a. Der Diamant verbrennt in Sauerstoffgas bei starker Rothglühhitze, nach Dumas u. Stas leichter als Graphit, mit glänzendem rothen Lichte und heftiger, nach H. Davy bis zum Schmelzen des Platins gehender Feuerentwicklung und verzehrt sich fast, aber nicht ganz vollständig, wenn die Erhitzung von außen aufhört; die unverbrannten Reste erscheinen undurchsichtig weiß. — Er verbrennt leicht in der Luft auf einem weißglühenden Platinblech, ohne sich zu schwärzen und aufzublähen, weißen glasigen Rückstand lassend. Morren (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 503). — Guyton-Morveau wollte früherhin eine Schwärzung wahrgenommen haben, was nach Morren wahrscheinlich von Anwendung einer Kohlenunterlage herrührt. — b. Der Graphit erfordert ebenfalls eine sehr hohe Temperatur, verbrennt sehr langsam und hört bei aufgehobener Erhitzung von außen in der Luft zu brennen auf. — c. Bei organischen Substanzen, besonders bei Kohle, ist nur dunkle Glühhitze zur Einleitung des Verbrennungsprocesses erforderlich, der sich in der Luft dann meist von selbst fortsetzt. Das Verbrennen von Kohle in Sauerstoffgas ist glänzend und von lebhaftem Funkensprühen begleitet. — Bei vielen, in den organischen Körpern vor sich gehenden Processen verbindet sich der Kohlenstoff theils mit dem in ihnen enthaltenen Sauerstoff, theils mit dem der Luft schon bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur zu Kohlensäure; so bei der Gährung, Fäulniß, Verwesung und beim Athmen. Ozon bildet bei gewöhnlicher Temperatur aus organischen Körpern Kohlensäure. — Eine geringe Kohlensäurebildung findet auch in ozonfreier Luft bei allen organischen Körpern, auch fein zertheilter Kohle, bei gewöhnlicher Temperatur statt. Karsten (*Pogg.* 109, 346; *J. B.* 1860, 506). — Beim Verbrennen des Diamants oder des reinen Graphits wird der verzehrte Sauerstoff durch ein nahezu gleiches Maß Kohlensäure ersetzt, das Volum des Gases bleibt nahezu unverändert; deshalb nicht ganz unverändert, weil die Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetz nicht streng folgt. Wasserstoffhaltige Kohle vermindert im Verhältniß ihres Wasserstoffgehalts das Volum.

2. Beim Zusammenbringen kohlenstoffhaltiger Körper mit verschiedenen loseren Verbindungen des Sauerstoffs bei gewöhnlicher oder höherer Tem-

peratur. — Uebermangansäure, Chromsäure bilden aus vielen organischen Verbindungen schon bei gewöhnlicher Temperatur Kohlensäure. — Kohlenpulver reducirt unter Kohlensäurebildung die Oxydsalze von Eisen und Quecksilber in wässriger Lösung zu Oxydulsalzen, ihre höheren Chlorverbindungen zu niederen, rothes Blutlaugensalz zu gelbem. SCHÖNBEIN (*Pogg.* 78, 521; *J. B.* 1849, 224). Nach ESPRIT (*J. chim. méd.* [3] 6, 502; *J. B.* 1851, 252) reducirt Kohlenpulver das Chlorquecksilber nicht zu Quecksilberchlorür, sondern absorbirt es nur; Er vermuthet, daß die SCHÖNBEIN'schen Reductionen vielleicht durch Verunreinigungen bedingt seien. — Frisch geglühte Kohle fällt verschiedene Metalle aus ihren Lösungen, FOL (*Instit.* 1855, 423; *J. B.* 1855, 298), MORIDE (*Compt. rend.* 41, 603; *J. B.* 1855, 298), und zwar Gold, Silber, Kupfer, nach FOL auch Platin und Quecksilber, dauernd, nach MORIDE die beiden letztern, wie auch Zink, Eisen, Blei, nur vorübergehend, da sie sich in der sauren Flüssigkeit sogleich wieder lösen. — Gepulverter Diamant und Graphit werden durch eine Mischung von zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure bei 180 bis 230° zu Kohlensäure oxydirt. R. E. u. W. B. ROGERS (*Sillim. Am. J.* [2] 5, 352 u. 6, 110; *J. B.* 1847 u. 48, 333 u. 943). — Kohlensäure bildet sich ferner beim Kochen von Kohle oder organischen Substanzen mit Schwefelsäure, Salpetersäure, beim Glühen von Kohle, Diamant oder Graphit mit Wasserdampf, mit salpeters., chlors. und jods. Salzen, mit Quecksilberoxyd, Braunstein und mehreren anderen Metalloxyden, s. Kohlenoxyd (I, 2, 71).

3. Bei der Zersetzung des Kohlenoxyds durch den elektrischen Funkenstrom oder durch Hitze. H. DEVILLE. — 4. Kohlenoxydgas wird durch Wasserdampf in der Glühhitze unter Freiwerden von Wasserstoff fast vollständig in Kohlensäure umgewandelt. VERVER (*L'éclairage au gaz à l'eau*, Leyden 1858; *J. B.* 1858, 663). — Ueber Wasser abgesperrtes Kohlenoxydgas wird durch eine elektrisch glühende Platinspirale unter Entwicklung eines gleichen Maßes Wasserstoffgas in Kohlensäure verwandelt. GROVE; H. BUFF u. A. W. HOFMANN. — 5. Beim Verbrennen des Kohlenoxyds, 2 Maß Kohlenoxydgas verbinden sich mit 1 M. Sauerstoffgas zu 2 M. Kohlensäure. GAY-LUSSAC. Die Verbindung wird durch Glühhitze, elektrische Funken oder Platin u. a. eingeleitet und ist theils eine rasche, theils eine langsame. Sind beide Gasarten gemengt, so geschieht die Entzündung mit schwacher Detonation und bläulicher Flamme; beim allmählichen Verbrennen zeigt das Gas eine blaue, wenig leuchtende Flamme. — Bei der Verbrennung des Kohlenoxydknallgases im geschlossenen Raum beträgt das Maximum der erzeugten Hitze im Mittel 3033°. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung ist sehr gering, weniger als 1 Meter in der Sekunde. BUNSEN (*Pogg.* 131, 161; *J. B.* 1867, 39).

Das Kohlenoxydgas wird schon durch rothglühende Kohle oder rothglühenden Eisendrath entzündet. Es muss wenigstens $^1/_5$, Sauerstoffgas wenigstens $^1/_{15}$ des Ganzen betragen, wenn die Entzündung durch den el. Funken erfolgen soll. H. DAVY. — Die Grenze der Entzündlichkeit ist nach der Intensität des Funkens etwas veränderlich; auch in einem nicht explosiven Gemenge findet durch den Inductionsfunkenstrom die Vereinigung statt. Wird dem Kohlenoxydknallgase so viel Kohlensäure zugesetzt, daß dieselbe 60 bis 65 Procent des Gemenges beträgt, so explodirt dieses nicht mehr. BERTHELOT (*Compt. rend.* 68, 1035). — An erhitztem spiralförmigem Platindrath fährt ein Gemenge von Kohlenoxyd und Luft zu verbrennen fort. H. DAVY. — Platinblech mit völlig reiner Oberfläche veranlaßt in Kohlenoxydknallgas langsame Kohlensäurebildung, etwas raschere, wenn die sich bildende Kohlensäure durch Kalilauge fortgenommen wird. W. CH. HENRY. — Platinschwamm bewirkt nach DÖBEREINER und W. HENRY erst bei mäßigem Erwärmen, nach DULONG u. THÉNARD und W. CH. HENRY schon in der Kälte die langsame Verbrennung. — Platinmohr, W. HENRY, W. CH. HENRY, und Iridiummohr, DÖBEREINER, erglühen sofort und bewirken Entflammung. — Platin- und Palladiumpapierasche wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, müssen aber, um zu erglühen, vorher mäßig erwärmt sein. PLEISCHL, DELARIVE u. MARCET. — Läßt man auf ein Gemenge von 2 Maß Wasserstoff, 2 M. Kohlenoxyd und 1 M. Sauerstoff Platinschwamm bei 171° wirken, bis keine Verdich-

tung mehr erfolgt, so oxydiren sich auf 1 M. Wasserstoff 4 M. Kohlenoxyd; — erhitzt man ein solches Gemenge ohne Platinschwamm in einer Glasröhre bis zu ihrem Erweichen, so erfolgt langsame Verbrennung und das Verhältniss von oxydirtem Wasserstoff zu oxydirtem Kohlenoxyd ist wie 3 : 2: — entzündet man drittens ein solches Gemenge durch den elektr. Funken, so ist das Verhältniß wie 3 : 1. Also tritt bei höherer Temperatur der Sauerstoff vorzugsweise an den Wasserstoff, bei niederer an das Kohlenoxyd. W. Henry. — Verpufft man Gemenge von Wasserstoff und Kohlenoxyd mit zur völligen Verbrennung unzureichendem Sauerstoff, so stehen die Volume der erzeugten Kohlensäure und des Wasserdampfes stets in einfachen Verhältnissen zu einander. Bunsen (*Gasom. Method*, Braunschweig 1857, 269).

Darstellung. 1. *Im gasförmigen Zustande:* a. Man zersetzt Magnesit, Kreide, Marmor oder zweifach-kohlens. Natron mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure. — Um den üblen Geruch, den namentlich das aus kohlensaurem Kalk entwickelte Gas besitzt, zu entfernen, genügt es, nach Stenhouse (*Ann. Pharm.* 102, 126), selbst wenn bituminöser Kalkstein verwendet wird, dasselbe über erbsengroße Stücke von Holzkohle zu leiten. — Hager (*Chem. Centr.* 1868, 191) leitet es durch schwefels. Eisenoxydlösung zur Beseitigung des Schwefelwasserstoffs, dann durch schwache Sodalösung, durch 2 Gefäße mit übermangans. Alkali zur Zerstörung der organischen Riechstoffe und zuletzt durch Wasser. — Nach Gräger (*Polyt. Centralbl.* 1867, 994) wird durch übermangans. Kali oder andere Oxydationsmittel nicht immer Geruchlosigkeit erzielt. — Reinsch (*N. Jahrb. Pharm.* 19, 87; *J. B.* 1863, 145) empfiehlt, Kalksteine oder Dolomit vor der Verwendung zur Kohlensäureentwicklung schwach zu glühen, um die bituminösen Bestandtheile zu zerstören. — b. Durch gelindes Glühen von Magnesit, doppeltkohlens. Natron, kohlens. Manganoxydul oder anderen, leicht Kohlensäure abgebenden Verbindungen. — c. Durch Glühen einer Mischung von stark getrocknetem zweifach-chromsaurem Kali und kohlensaurem Natron erhält man trockne Kohlensäure. Thudichum u. Wanklyn (*Chem. Soc. J.* [2] 7, 293). — d. Durch Einwirkung von Wasserdampf auf dunkelrothglühenden Kalkstein; Mescheliink u. Lionnet (*Compt. rend.* 51, 170; *J. B.* 1860, 692), Dauglish (*Pharm. J. Trans.* [2] 2, 273; *J. B.* 1860, 692), Blair (*Dingl. pol. J.* 158, 130; *J. B.* 1860, 692). — e. In Fällen, in welchen die Beimengung von Stickgas nicht nachtheilig ist, kann man Luft über glühende Kohlen leiten. Ozouf (*Rapports du jury international de l'expos. univers. de 1867*, Paris 1868: 7, 141) befreit die Luft, welche zum Verbrennen von Kohlen gedient hat, durch methodisches Waschen mit wässriger Soda von ihrem Kohlensäuregehalte, gewinnt aus dem erzeugten zweifach-kohlens. Natron durch Aufkochen reine Kohlensäure und benutzt die rückbleibende Sodalösung aufs Neue zur Absorption.

2. *Im tropfbaren Zustande.* a. Im Kleinen nach H. Davy u. Faraday: Durch vorsichtiges Zusammenschütten von kohlens. Ammoniak mit Vitriolöl, welche in den beiden Schenkeln einer zum Knie gebogenen und zugeschmolzenen sehr starken Glasröhre getrennt enthalten sind, bis sich das Kohlensäuregas durch den erzeugten Druck verdichtet. — Man muß das Vitriolöl sehr langsam auf das kohlens. Ammoniak wirken lassen; sonst platzt die Röhre wegen zu starker Wärmeentwicklung. Niemann (*Br. Arch.* 36, 175). — In mit Guttaperchastopfen verschlossenen Glasröhren läßt sich Kohlensäure leicht und gefahrlos verflüssigen. Gore (*Lond. R. Soc. Proc.* 11, 85; *J. B.* 1861, 109). — b. Im Großen verdichtet man das getrocknete Gas am zweckmäßigsten mittelst einer Compressionspumpe in einer starken schmiedeeisernen Flasche. Natterer, Brunel, Faraday. Thilorier (*Ann. Pharm.* 30, 122) wandte früher auch bei der Darstellung im Großen das Princip von a. an, indem er in einem gußeisernen Cylinder doppeltkohlens. Natron durch verdünnte Schwefelsäure zersetzte und das Kohlensäuregas in einen zweiten, mittelst einer durch einen Hahn verschließbaren Röhre damit in Verbindung stehenden Cylinder übertreten ließ, in welchem es

bei wiederholten Füllungen des ersten Cylinders durch den Druck des entwickelten Gases verdichtet wurde. Wegen großer Gefährlichkeit ist die Methode aufgegeben.

3. *Im festen Zustande.* a. Man läßt flüssige Kohlensäure aus dem Verdichtungsapparate mittelst einer Röhre in eine aus 2 Hälften bestehende durchlöcherte Blechbüchse treten. In der Büchse findet sich schneeförmige feste Kohlensäure. THILORIER. — Läßt man 1 Unze tropfbare Kohlensäure durch Oeffnen des Gefäßes in Gasform entweichen, so bleibt 1 Drachme feste Kohlensäure vom Aussehen der Magnesia alba zurück. MITCHELL. — b. Läßt man flüssiges Ammoniak neben Vitriolöl im Vacuum verdampfen, so verdichtet die erzeugte Kälte Kohlensäure bei gewöhnlichem Druck zur Flüssigkeit und bei einem Druck von 3 bis 4 Atmosphären zur festen, wie Eis durchsichtigen, fettig anzufühlenden Masse, welche beim Zerdrücken in Würfel zerfällt. LOIR u. DRION (*Bull. soc. chim.* 1860, 184; *J. B.* 1860, 41. — *Compt. rend.* 52, 748; *J. B.* 1861, 108).

Eigenschaften. Die feste Kohlensäure erscheint meist als weiße, flockige, dem Schnee ähnliche Masse, gleich diesem zusammendrückbar. Ein Weingeistthermometer sinkt in ihr auf —87° und würde, befände sich die ganze Weingeistsäule darin, auf —93° sinken. THILORIER. Eine Mischung von fester Kohlensäure und Aether bringt an der Luft eine Kälte von —77°, unter der Luftpumpe von — 110° hervor. FARADAY. — An der freien Luft verschwindet die Säure in einigen Minuten ohne alle Explosion, oft etwas aus der Luft verdichtetes Wasser zurücklassend. Auf einer glatten Fläche mit dem Finger berührt, gleitet sie schnell fort, wie von einem Gase getragen. THILORIER. — Der Gefrierpunct der Kohlensäure liegt bei —65°. Ein Stück feste Kohlensäure, an die Haut eines Thieres gedrückt, bringt einen weißen Fleck, nach 15 Secunden eine Blase hervor. MITCHELL (*Ann. Pharm.* 37, 354).

Die tropfbare Kohlensäure ist wasserhell und bricht das Licht viel schwächer als Wasser. H. DAVY u. FARADAY. — Sie ist äußerst dünnflüssig und bricht das Licht fast so stark wie Wasser. NIEMANN. — Spec. Gew. bei —20° = 0,90, bei 0° = 0,83, bei + 30° = 0,60, THILORIER; bei — 10° = 0,9951, bei 0° = 0,9470, bei + 20° = 0,8266, ANDRÉEFF (*Ann. Pharm.* 110, 1; *J. B.* 1859, 20). — Siedet bei — 78°2, REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 26, 257; *J. B.* 1849, 37); Spannung bei 0° = 26,9066 Meter, REGNAULT, = 38,5 Atmosphären = 29,260 Meter, FARADAY. Tabellen der Spannkräfte bei verschiedenen Temperaturen von REGNAULT (*Mém. de l'Acad.* 26; *J. B.* 1863, 66), von FARADAY (*Phil. Trans.* 1845, 1, 170). — Schlechter Leiter der Elektricität. Röthet trocknes Lackmusextract nicht. GORE.

Die Ausdehnbarkeit der flüssigen Kohlensäure durch Wärme ist größer als sie bisher an irgend einem andern Körper, selbst an Gasen beobachtet wurde; eben so ist nach NATTERER (*Wien. Akad. Ber.* 5, 351; *J. B.* 1851, 59) ihre Zusammendrückbarkeit größer als die aller anderen Flüssigkeiten. — Das in einem verschlossenen Gefäße über flüssiger Kohlensäure bei 0° befindliche Kohlensäuregas würde bei Verdichtung 1/12, das bei 30° 1/3 seines Volums an flüssiger Kohlensäure geben. — Die durch Vitriolöl aus kohlens. Ammoniak entwickelte Kohlensäure zeigt um so geringere Spannung, je verdünnter die angewandte Säure war. NIEMANN (*Ann. Pharm.* 1, 35).

Unter gewöhnlichem Luftdruck erscheint die Kohlensäure als farbloses Gas. Es ist nicht brennbar und unterhält das Brennen der meisten Körper nicht. Die schwache Röthung, welche es der Lackmustinctur ertheilt, verschwindet an der Luft wegen Verflüchtigung der Säure. Es trübt Baryt-,

Strontian- und Kalkwasser, durch die man es leitet. Es riecht schwach stechend, bewirkt für sich und auch mit viel Luft vermengt beim Einathmen Asphyxie und Tod.

			Dumas u. Stas.	Erdmann u. Marchand.	Lavoisier.		Clement u. Desormes.		Th. Saussure.	
C	12	27,27	27,27	27,28	24 bis	28	27 bis	29	27,04 bis	27,38
2 O	32	72,73	72,73	72,72	76 „	72	73 „	71	72,96 „	72,62
CO^2	44	100,00	100,00	100,00	100	100	100	100	100,00	100,00

	Maß.	Spec. Gew.	Marchand. Mittel.	Regnault. Mittel.	Wrede.	Berzelius u. Dulong.
Kohlenstoffdampf ?	1	0,82922				
Sauerstoffgas	2	2,21126				
Kohlensäuregas	2	3,04048				
	1	1,52024	1,5282	1,52910	1,52037	1,5245

[1 Aequiv. Kohlensäure = CO^2 = 22.]

Zersetzungen. 1. Durch fortgesetztes Durchschlagen elektrischer Funken in Kohlenoxydgas und freies Sauerstoffgas. W. Henry, Dalton. So kann immer nur ein kleiner Theil des Gases zersetzt werden, weil der elektr. Funken auch wieder die Entzündung des mit Sauerstoff gemengten Kohlenoxyds veranlaßt. — Nimmt man den ausgeschiedenen Sauerstoff dann und wann durch schmelzenden Phosphor fort, so findet zuletzt vollständige Zersetzung statt. H. Deville. — Bei der Zersetzung durch den Inductionsfunkenstrom findet wegen der Wiedervereinigung der Zersetzungsproducte keine bestimmte Grenze statt; Wiedervereinigung mit Explosion wurde nicht beobachtet. Berthelot (*Compt. rend.* 68, 1035). — Im Kreise der Volta'schen Säule wird die tropfbare Säure nicht zersetzt. Niemann.

2. Durch Hitze. Bei 1300° zerfällt die Kohlensäure theilweise in Kohlenoxyd und Sauerstoff. H. Deville.

3. Durch die grünen Theile lebender Pflanzen im Tageslichte unter Abscheidung von Sauerstoff, während der Kohlenstoff zur Erzeugung von Pflanzensubstanz verwandt wird. de Saussure. — Die Zersetzung findet in geringerem Maße auch bei künstlicher Beleuchtung statt, selbst bei Gaslicht, Prillieux (*Compt. rend.* 69, 408), und sogar bei dem schwachen Licht einer Kerze. van Tieghem (*Compt. rend.* 69, 482).

4. In Kohlenoxydgas und gebundenen Sauerstoff beim Durchschlagen elektrischer Funken, wenn Wasserstoffgas, Quecksilber und andere Metalle zugegen sind, de Saussure (*Gilb.* 13, 129 und 134); — beim Glühen mit Wasserstoffgas, Kohle, Eisen oder Zink. — Limpricht (*Ann. Pharm.* 108, 46; *J. B.* 1858, 596) hatte Reduction von Kohlensäure zu Kohlenoxyd durch glühendes mittelst Wasserstoff aus Oxyd reducirtes Kupfer beobachtet, aber nach Perrot (*Compt. rend.* 48, 53), Erdmann (*J. pr. Chem.* 76, 97), Lautemann (*Ann. Pharm.* 109, 301. — 113, 68) reducirt reines, nach Letzterem auch poröses Kupfer nicht. Nach Schrötter (*Wien. Akad. Ber.* 34, 27; *J. B.* 1858, 598) wirkt nicht das Kupfer, sondern der von dem porösen Metall hartnäckig zurückgehaltene Wasserstoff reducirend, und zwar schon bei dunkler Rothgluth. — Bei der Reduction von Kohlensäure durch Wasserstoff in Glühhitze oder unter dem Einfluss des Inductionsfunkenstroms stehen der gebildete Wasserdampf und die übrig bleibende Kohlensäure in denselben einfachen Mengenverhältnissen zu einander, welche Bunsen bei explosiver Verbrennung von Gemengen von Kohlenoxyd und Wasserstoffgas mit zur völligen Verbrennung ungenügenden Sauerstoffmengen wahrnahm; I, 2, 76. Berthelot (*Compt. rend* 68, 1107).

5. Sämmtlichen Sauerstoff entziehen, unter Abscheidung der Kohle, erhitztes Kalium oder Natrium, wobei ersteres erglüht und beide zu kohlensaurem Salz werden, H. Davy und Gay-Lussac u. Thénard; ferner Phosphor, Smithson Tennant (*Crell. Ann.* 1793, 1, 158), (der jedoch nach Dragendorff (*Chem. Centr.* 1861, 865; *J. B.* 1861, 111) nicht immer reine Kohle, sondern oft

humusartige Substanz abscheidet), oder Bor, GAY-LUSSAC u. THÉNARD, wenn diese beiden Körper in der Glühhitze mit der an ein feuerfestes Alkali gebundenen Kohlensäure zusammentreffen. — Tropfbare Kohlensäure wird schon in der Kälte durch Kalium (und Natrium, GORE) unter Aufbrausen zersetzt, nicht durch Zink, Blei, Eisen, Kupfer, THILORIER; nicht durch Phosphor in der Wärme. NIEMANN.

6. Natriumamid bildet bei gelindem Erhitzen im Kohlensäurestrom unter Ammoniakentwicklung Cyanamid. BEILSTEIN u. GEUTHER. — 7. Bei heftigem Glühen von Stickstoffmagnesium im Kohlensäurestrom entstehen Cyan, Magnesia und Kohle. BRIEGLEB u. GEUTHER.

Verbindungen. a. Mit Wasser. Die tropfbare Säure mischt sich nicht mit Wasser, sondern lagert sich nach dem Schütteln über dasselbe. THILORIER, MITCHELL. — *Wässrige Kohlensäure.* 1 M. Wasser nimmt bei gewöhnlicher Temperatur 1 Maß Kohlensäuregas auf und erlangt dadurch ein spec. Gew. von 1,0018; die bei verstärktem Druck dargestellten *Sauerwasser* enthalten dem Gewichte nach mehr, aber weniger als die dem Druck entsprechende Menge. — 1 Maß Wasser nimmt bei t^0 $1,7967 - 0,07761t + 0,0016424t^2$ M. Kohlensäure auf. BUNSEN u. PAULI (*Ann. Pharm.* 93, 20; *J. B.* 1855, 280). — Nach R. E. u. W. B. ROGERS (*Sill. Am. J.* [2] 6, 96; *J. B.* 1847 u. 1848, 334) absorbirt Wasser bei 0^0 sein 1,757-faches, bei $15^0 6$ sein 1,005-faches Maß und selbst in der Siedhitze noch eine merkliche Menge Kohlensäure. — Wässrige Kohlensäure röthet schwach Lackmus; sie läßt Malvenpapier unverändert. Wasser, welches $^1/_{250000}$ freie Kohlensäure enthält, färbt Lackmustinctur noch violett. KERSTING (*Ann. Pharm.* 94, 112; *J. B.* 1855, 776). — Verdünnte Lackmustinctur wird durch Sättigung mit Kohlensäure bei $1^1/_2$ bis 2 Atmosphären Druck zwiebelroth. MALAGUTI (*Ann. Chim. Phys.* [3] 37, 206; *J. B.* 1853, 320). — b. 1 Maß Vitriolöl absorbirt 0,76 Maß, 1 Maß rauchende Schwefelsäure 1,25 Maß Kohlensäure. R. E. u. W. B. ROGERS (*Chem. Gaz.* 1848, 113; *J. B.* 1847 u. 1848, 334). Nach NOAD (*Chem. Gaz.* 1848, 67) findet keine erhebliche Absorption durch Vitriolöl statt. — c. Die Kohlensäure vereinigt sich mit den meisten salzfähigen Basen zu kohlensauren Salzen. Sie ist zweibasisch und bildet entweder *gesättigte Salze*, auch *neutrale*, *normale* oder *einfach-kohlensaure Salze* genannt, von der Formel $\overset{I}{M}^2.O^2.CO$ oder $\overset{II}{M}.O^2.CO$, oder *halbgesättigte*, *saure*, *zweifach-kohlensaure Salze* von der Zusammensetzung $\overset{I}{M}.O.CO.O.H$ oder $\overset{II}{M}.O^2.(CO)^2.O^2.H^2$. — Trockne Kohlensäure wird nach J. KOLB (*Compt. rend.* 64, 861; *J. B.* 1867, 135) von wasserfreien Alkalien und Erdalkalien und von deren trocknen Hydraten nicht absorbirt. — Die Affinität der Kohlensäure ist eine der geringsten; wegen ihrer schwachsauren Natur hebt sie in gesättigter Verbindung mit Ammoniak und den Alkalien die Alkalinität derselben nicht auf. Höhere Temperatur scheidet die Kohlensäure von sämmtlichen salzfähigen Basen mit Ausnahme des Ammoniaks und der Alkalien. Die meisten übrigen Säuren zersetzen die kohlens. Salze. — Alle gesättigt-kohlens. Salze sind in Wasser unlöslich, ausgenommen das kohlens. Ammoniak, Kali, Natron, Lithion, Cäsium, Rubidium und Thallium; dagegen bestehen die halb-gesättigt-kohlens. Salze, mit Ausnahme der Alkalisalze, nur in wässriger Lösung. Die auflöslichen kohlens. Salze, so wie die freie Kohlensäure geben sich daher durch den weißen, in

Salzsäure löslichen Niederschlag zu erkennen, den sie mit Kalk-, Strontian- und Barytwasser hervorbringen. — d. Gold nimmt beim Glühen in Kohlensäure 0,16 Volumen, aus Oxyd reducirtes, gefrittetes Silber 0,486 bis 0,545 Volum davon auf. GRAHAM. — e. Kaliumamalgam oder Natrium nehmen bei 360° trockne Kohlensäure unter Bildung von Oxalsäure auf. DRECHSEL (Ann. Pharm. 146, 141); feuchte Kohlensäure wird von Kalium theilweise in Ameisensäure umgewandelt. KOLBE u. R. SCHMITT (Ann. Pharm. 119, 251). — Wird Kohlensäure in die das Zink enthaltende Zelle einer Bunsen'schen oder Grove'schen Batterie eingeleitet, so bildet sich Ameisensäure, reichlicher bei Anwendung von nicht amalgamirtem als von amalgamirtem Zink. ROYER (Compt. rend. 70, 731). — Natriumäthyl bildet mit Kohlensäure propions. Natron. WANKLYN (Suppl. 582). — f. Kohlensäuregas wird von Weingeist und anderen organischen Flüssigkeiten, auch von Kautschuk absorbirt. — 1 Maß Weingeist nimmt bei t° 4,32955 — 0,09395 t + 0,00124 t² Maß Kohlensäure auf. CARIUS.

Kohlenstoff und Wasserstoff.

Kohlenstoff vereinigt sich direct mit Wasserstoff unter dem Einfluß eines starken Inductionsfunkenstroms, der zwischen Kohlenspitzen in einer Wasserstoffatmosphäre überspringt. MORREN (Compt. rend. 48, 342; J. B. 1859, 34). — Nicht der Inductionsfunken, auch nicht Erhitzen von Kohle mit Wasserstoff bis zum Schmelzpunct des Porzellans, aber der zwischen Spitzen gereinigter Kohle in einem Wasserstoffstrom erzeugte elektrische Flammenbogen bewirkt die Bildung von Acetylen. BERTHELOT (Compt. rend. 54, 640; J. B. 1862, 438). — Ueber die Ueberführung von Kohlenoxyd und Kohlensäure in wasserstoffhaltige Verbindungen s. S. 73 u. 78 u. f. — Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure lassen sich aus Graphit nach vorheriger Umwandlung in Pyrographitoxyd, aus amorpher Kohle nach Behandlung mit Salpetersäure Kohlenwasserstoffe erhalten. — Ueber Darstellung letzterer aus Schwefelkohlenstoff s. diesen. — Durch Erzeugung von Cyan und weitere Umwandlung desselben gelangt man ebenfalls zur Bildung von Wasserstoffverbindungen des Kohlenstoffs.

Die Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff sind in den Bänden IV bis VII abgehandelt. Nur die Graphitsäure und ihre Abkömmlinge sollen wegen ihrer Beziehungen zum Graphit und wegen ihrer Anwendbarkeit zur Unterscheidung der verschiedenen Modificationen des Kohlenstoffs hier angeführt werden, zugleich zur Ergänzung von VII, 457.

A. Graphitsäure.

Graphitoxyd.

Darstellung. Man mischt gereinigten Graphit innig mit dem dreifachen Gewicht chlorsauren Kalis, übergießt in einer Retorte mit zur Verflüssigung hinreichender stärkster Salpetersäure, erhitzt 3 bis 4 Tage lang auf 60°, bis sich keine gelben Dämpfe mehr zeigen, schüttet in viel Wasser, wäscht durch Decantiren und trocknet im Wasserbade; man wiederholt die Behandlung mit derselben verhältnißmäßigen Menge chlors. Kalis und Salpetersäure, bis keine weitere Veränderung mehr eintritt, was gewöhnlich nach der vierten Oxydation der Fall ist, und trocknet erst im leeren Raum und dann bei 100°. Einwirkung des Sonnenlichtes auf die Mischung befördert die Wirkung, so daß die Umwandlung auch ohne Anwendung von Wärme stattfindet. Der Graphit nimmt bei dieser Behandlung an Gewicht zu. BRODIE. — Je concentrirter die angewandte Säure ist, desto leichter gelingt die Oxydation. Bei Anwendung solcher von 1,525 spec. Gew. genügt 5-maliges Behandeln, wobei die Substanz zuerst schwarz, dann immer heller grün, zuletzt rein schwefelgelb wird, letzteres jedoch nur wenn das Licht abgehalten wurde, welches Bräunung bewirkt. Da die Graphitsäure in Wasser stark aufschwillt und dann schwer auszuwaschen ist, so wäscht man besser

mit Salpetersäure von 1,26 spec. Gew., entfernt die nach dem Abpressen anhängende Säure durch Waschen mit Weingeist, diesen durch Behandeln mit Aether, trocknet im Wasserbade, zerreibt und entfernt durch nochmaliges Erwärmen im Wasserbade den Rest des Aethers. GOTTSCHALK.

Eigenschaften. Unter dem Mikroskop völlig durchsichtige, im polarisirten Lichte schöne Farben zeigende, sehr dünne Krystalle, nach MILLER und nach CHURCH entweder dem monoklinometrischen oder wahrscheinlicher dem rhombischen Systeme angehörend, Lackmus röthend. BRODIE. Schwefelgelbes Pulver, unter dem Mikroskop als farblose bis schwefelgelbe, durchsichtige, krystallische Blättchen von rhombischem Charakter erscheinend. GOTTSCHALK. — Die Graphitsäure zeigt je nach ihrem Ursprunge Unterschiede in Aussehen und im Verhalten. 1. aus natürlichem Graphit; im feuchten Zustande hellgelbe, glimmerartige Blättchen, beim Trocknen zu braunen, zähen, amorphen Massen zusammenballend; — 2. aus Gußeisen-Graphit; grünlichgelbe Schuppen, beim Trocknen nicht zusammenballend; — 3. aus dem durch elektrisches Glühen erzeugten Graphit; kastanienbraun, nicht zusammenballend. BERTHELOT.

			BRODIE. Mittel nach Abz. d. Asche. Bei 100° getrocknet.				GOTTSCHALK. Mittel. Bei 100°.
11 C	132	61,11	61,04	33 C	396	56,89	56,99
4 H	4	1,85	1,85	12 H	12	1,72	1,77
5 O	80	37,04	37,11	18 O	288	41,39	41,24
$C^{11}H^4O^5$	216	100,00	100,00	$C^{33}H^{12}O^{18}$	696	100,00	100,00

Ein noch nicht vollständig oxydirtes Präparat zeigte die von BRODIE gefundene Zusammensetzung. GOTTSCHALK.

Zersetzungen. Im Lichte färbt sich die Graphitsäure, wahrscheinlich unter Gewichtsabnahme, dunkelbraun bis schwarz, auch wenn sie unter Wasser, Weingeist oder Aether demselben ausgesetzt war, aber nicht unter Salpetersäure. GOTTSCHALK. — Beim Erhitzen explodirt sie unter Erglühen, schwarzen, wie fein zertheilte Kohle aussehenden Rückstand hinterlassend. Erhitzt man in Rangoonnaphta von hohem Siedepunct auf 250°, so geht dieselbe Zersetzung langsam vor sich; es entwickeln sich Wasser und Kohlensäure; die Naphta färbt sich tief roth und es bleiben 65,77 Proc. Rückstand von der Zusammensetzung $C^{22}H^2O^4$, s. Pyrographitoxyd. BRODIE. [Die von BRODIE für diese Zersetzung gegebene Gleichung enthält einen Rechnenfehler. S. VII, 458].

Schon beim Erhitzen auf 105 bis 108° im Luftstrome findet unter Bräunung und Entwicklung von Kohlensäure und Wasser langsame Zersetzung statt. Bei allmählichem Erhitzen mit Kupferoxyd verbrennt die Graphitsäure ruhig und vollständig. GOTTSCHALK. — Die Graphitsäure 1. verwandelt sich beim Erhitzen auf 250° unter Aufblähen und Erglühen in Pyrographitoxyd; 2. zeigt noch stärkeres Verpuffen und Aufblähen; 3. hinterläßt bei der Verpuffung schweres, pulveriges, nicht flockiges Pyrographitoxyd. BERTHELOT.

Unter Vitriolöl nimmt die Säure graugrüne, beim Verdünnen mit Wasser verschwindende Färbung an; beim Kochen damit zersetzt sie sich wie durch Hitze allein. GOTTSCHALK. — Jodwasserstoffsäure von 2,00 spec. Gew. wandelt die Graphitsäure bei 280° in Hydrographitoxyd um. BERTHELOT. — Beim Uebergießen mit wässrigem Schwefelammonium oder Schwefelkalium wird sie unter knisterndem Geräusch zu einem Körper vom Aussehen und Metallglanz des Graphits reducirt. Eine ähnliche Veränderung bringt Kochen mit Kupferchlorür oder Zinnchlorür hervor. BRODIE.

Verbindungen. Wenig löslich in Wasser, unlöslich in salz- oder säurehaltigem. BRODIE. Quillt in Wasser zur schleimigen Masse auf und löst sich etwas zur schwer filtrirbaren, schwach gelblichen Flüssigkeit, durch Salze und Säuren theilweise daraus fällbar; die Lösung wird durch Licht und beim Abdampfen auf dem Wasserbade unter Absatz brauner Flocken gebräunt und durch Zusatz von etwas Salzsäure und Zinnchlorür schwarz gefällt. GOTTSCHALK. — Quillt in verdünntem Ammoniakwasser zur durchsichtigen Gallerte auf, ohne sich zu lösen, durch Säuren daraus abscheidbar. Verbindet sich mit Alkalien und alkalischen Erden zu unlöslichen Salzen. Wahrscheinlich zweibasisch. BRODIE. Bildet beim Erhitzen mit concentrirten wässrigen Alkalien und wässrigem Ammoniak dunkelbraune, in Wasser und in stark alkalischen Flüssigkeiten unlösliche, in schwachen wässrigen Alkalien lösliche Salze. GOTTSCHALK. —

Wenig löslich in Weingeist, unlöslich in Aether, Holzgeist, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Terpentinöl, Benzol. GOTTSCHALK.

Aus der Aehnlichkeit der Graphitsäure mit dem früher als $Si^4H^4O^6$ betrachteten Silicon schloß BRODIE, daß sie ähnliche Zusammensetzung habe, indem Er in ihr eine eigenthümliche Modification des Kohlenstoffs, *Graphon*, Gr, mit dem Atomgewicht 33 annahm. Die Formel der Graphitsäure wäre dann $Gr^4H^4O^5$. — BERTHELOT nennt sie Graphitoxyd, da Er sie nicht als Säure betrachtet.

B. Hydrographitoxyd.

Darstellung. Man erhitzt 1 Theil Graphitsäure mit 80 Th. Jodwasserstoffsäure von 2,00 spec. Gew. mehrere Stunden auf 280°. — Es bildet sich eine Verbindung mit mehr Wasserstoff, Hydrographitoxyd, braun, amorph, zäh, unlöslich in allen Lösungsmitteln. Beim Erhitzen verwandelt es sich in Pyrographitoxyd; aber das der Varietäten 1 und 3 bläht sich dabei nicht auf, während das Hydrographitoxyd des Gußeisen-Graphits sich aufbläht. Bei Behandlung mit chlors. Kali und Salpetersäure giebt jedes Hydrographitoxyd wieder genau die ursprüngliche Graphitsäure, aus der es entstanden ist. BERTHELOT.

C. Pyrographitoxyd.

Bildung und Darstellung. 1. Bleibt beim Erhitzen von Graphitsäure oder Hydrographitoxyd als kohliger Rückstand. — 2. Der durch Erhitzen von Graphitsäure in Naphta auf 250° erhaltene Rückstand hielt im Mittel 80,13 Proc. C, 0,58 H, 19,29 O, entsprechend der Formel $C^{22}H^2O^4$, welche 80,00 Proc. C, 0,60 H, 19,50 O erfordert. Erhitzt man diese Substanz im Stickgasstrom, so giebt sie Wasser und wenig Kohlenoxyd aus und läßt einen Rückstand (BERTHELOT's Pyrographitoxyd) mit im Mittel 81,82 Proc. C, 0,44 H, 17,74 O; berechnet für $C^{66}H^4O^{11}$ = 81,48 Proc. C, 0,41 H, 18,11 O. BRODIE. — Der bei der Verpuffung von Graphitsäure bleibende, leicht verbrennliche, rußartige Rückstand verhält sich wie amorphe Kohle, da er bei Behandlung mit chlors. Kali und Salpetersäure nicht Graphitoxyd giebt, sondern unter Bräunung sich löst und zu Kohlensäure oxydirt wird. GOTTSCHALK. — Das Pyrographitoxyd löst sich fast ganz, wie amorphe Kohle, in chlors. Kali und Salpetersäure, liefert aber auch eine geringe Menge Graphitsäure. Bei Behandlung mit 80 Theilen Jodwasserstoffsäure bei 280° bildet sich etwas Sumpfgas. BERTHELOT.

Fernere Verbindungen des Kohlenstoffs.

Mit Bor in den Bordiamanten. — Mit Phosphor? — Mit Schwefel. — Mit Selen. — Mit Fluor. — Mit einigen Metallen. — In allen organischen Verbindungen, zu denen auch die Verbindungen mit Jod, Brom, Chlor zu rechnen sind.

VIERTES KAPITEL.

B O R.

HOMBERG. Borsäure. *Crell. Chem. Arch.* 2, 265.
GEOFFROY. Borsäure. *Crell. n. Chem. Arch.* 3, 217.
GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Zerlegung der Borsäure. *Recherch.* 1, 276. — *Gilb.* 30, 363.
H. DAVY. Zersetzung der Borsäure. *Schw.* 2, 48; *Gilb.* 35, 440.
BERZELIUS. Borsäure. *Schw.* 23, 160. — Bor u. Borsäure. *Pogg.* 2, 113. — Borsäure. *Pogg.* 34, 560.

L. GMELIN. Borsäure. *Schw.* 15, 245.
SOUBEIRAN. Borsäure. *J. Pharm.* 11, 29 u. 558; *N. Tr.* 11, 1, 191; *Mag. Pharm.* 11, 13.
TÜNNERMANN. Borsäure. *Kastn. Arch.* 20, 1.
WÖHLER u. H. SAINTE-CLAIRE-DEVILLE. Krystallisirtes Bor. *Ann. Pharm.* 101, 113; *Compt. rend.* 43, 1088; *J. pr. Chem.* 70, 344; *J. B.* 1856, 277. — *Ann. Pharm.* 103, 347; *Compt. rend.* 44, 342; *Pogg.* 100, 635; *J. pr. Chem.* 71, 38; *Chem. Centr.* 1857, 289; *J. B.* 1857, 86. — *Ann. Pharm.* 105, 67; *Compt. rend.* 45, 888; *J. pr. Chem.* 72, 284; *Chem. Centr.* 1857, 945; *J. B.* 1857, 91. — Ausführl. *Ann. Chim. Phys.* [3] 52, 63.

Boron. Boratium.

Geschichte. HOMBERG entdeckte 1702 im Borax die Borsäure; 1808 zerlegten GAY-LUSSAC u. THÉNARD und gleich darauf H. DAVY diese Säure in Sauerstoff und Bor. WÖHLER u. H. SAINTE-CLAIRE-DEVILLE stellten letzteres 1856 in krystallisirtem Zustande dar.

Vorkommen. Nebst dem Brom, Jod und Selen unter allen nicht metallischen Elementen das in geringster Menge vorkommende; findet sich nur als Borsäure oder borsaures Salz.

Darstellung. 1. *Amorphes Bor.* — a. Man mischt 10 Th. gröblich gepulverte geschmolzene Borsäure mit 6 Th. Natrium, giebt sie in einen zu starkem Glühen erhitzten gußeisernen Tiegel, schüttet darüber 4 bis 5 Th. schwach geglühtes Kochsalz, bedeckt den Tiegel, rührt, wenn die Reaction vorüber ist, den Inhalt mit einem Eisenstabe wohl um, gießt ihn glühend in salzsäurehaltiges Wasser, filtrirt das Bor ab, wäscht mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser aus und trocknet es auf porösen Steinen bei gewöhnlicher Temperatur, da es in der Wärme sich leicht entzündet. Die letzten Waschwässer, welche stets trübe durchs Filter gehen, geben auf Zusatz von etwas Salzsäure bei längerem Stehen noch einen Absatz von flockigem, sehr verbrennlichem Bor. WÖHLER u. H. DEVILLE. — b. Beim Schmelzen von Aluminium mit überschüssiger Borsäure bildet sich amorphes Bor, weshalb man bei der Darstellung des krystallischen Bors (I, 2, 84) auch etwas amorphes erhält. WÖHLER u. H. DEVILLE. — c. Durch Glühen einer Mischung von gleichen Theilen gepulverter glasiger Borsäure und Kalium in einer Röhre von Eisen, Kupfer, Platin oder Glas, Auskochen der Masse mit verdünnter Salzsäure, Auswaschen mit Wasser und Trocknen in gelinder Wärme. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Je salzfreier die Waschwässer werden, desto mehr Bor geht in fein vertheiltem Zustande durchs Filter; im fast reinen Wasser löst es sich sogar etwas. Zusatz von Säuren oder Salzen verhindert beides; man wäscht daher mit Wasser, welches etwas Salmiak enthält, und nimmt diesen zuletzt durch Weingeist hinweg. BERZELIUS. — d. Man läßt Fluorborgas, welches von Fluorsilicium und schwefliger Säure durch Ueberleiten über krystallisirte Borsäure und über Bleihyperoxyd befreit ist, auf erhitztes Kalium einwirken; dieses verbrennt mit röthlicher Flamme, ein Gemenge von Fluorkalium und Bor liefernd. BERZELIUS. — e. Durch Glühen von gleichen Theilen Fluorborkalium und Kalium, welche man beim Schmelzpunct des Kaliums durch Umrühren mit einem Stahldrathe gemengt hat, oder besser von Fluorbornatrium und Natrium. Das durch Kochen mit Salmiak haltendem Wasser ausgewaschene Bor glüht man in Wasserstoff, wobei es Wasserstoff und Fluorwasserstoff entwickelt und die Fähigkeit verliert, sich in Wasser zu vertheilen und zu lösen, wäscht und trocknet im luftleeren Raum. BERZELIUS. — f. Man mischt entwässerten Borax mit

amorphem Phosphor, erhitzt eine Zeit lang zum Schmelzen des Borax und wäscht mit Wasser aus. Ein Theil des Bors löst sich dabei im Wasser. DRAGENDORFF (*Chem. Centr.* 1861, 865). — g. Man zersetzt das Hydrat des Chlorbors bei Rothglühhitze durch Wasserstoff. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 31, 376). — h. Durch Glühen von Fluorborkalium oder Fluorbornatrium mit Magnesium. WÖHLER u. H. DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 52, 68); GEUTHER (*Jenaer Zeitschr.* 2, 209; *J. B.* 1865, 125).

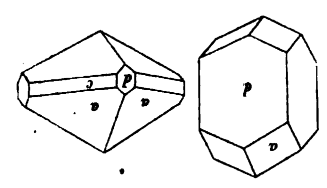
DÖBEREINER's Methode (*Schw.* 16, 116), durch zweistündiges Weißglühen von 109,5 geglühtem Borax mit 11,4 Kienruß in einem Flintenlauf, wobei sich viel Kohlenoxydgas entwickle, und Ausziehen der geschmolzenen Masse mit kochendem Wasser und zuletzt mit Salzsäure kohlehaltiges Bor darzustellen, gelang weder PLESSCHL noch GMELIN.

2. *Krystallisches Bor. Diamantförmiges Bor, Bordiamant.* — a. Man drückt in einen hessischen Tiegel amorphes Bor fest ein, bohrt in dasselbe ein Loch, legt eine Stange Aluminium hinein, stellt den Tiegel, mit einem Deckel verschlossen, in einen größeren unter Ausfüllung des Zwischenraums mit geglühtem Kohlenpulver, bedeckt und verklebt den äußeren Tiegel, glüht ihn 1½ bis 2 Stunden bei Nickelschmelzhitze, löst nach dem Erkalten das Aluminium, an dessen Oberfläche sich schon schöne Borkrystalle zeigen, in Natronlauge und behandelt die Borkrystalle, die sich am Boden ausscheiden, während Krystalle von Boraluminium in der Flüssigkeit suspendirt bleiben, mit Salzsäure. Man erhält so die schönsten Krystalle. WÖHLER u. H. DEVILLE. — b. Man schmilzt 8 Th. Aluminium mit 10 Th. geschmolzener Borsäure in einem Tiegel aus Gaskohle, der, mit Kohlengestübe oder mit einem Gemisch von Rutil- und Kohlenpulver umgeben, in einen Graphittiegel gestellt ist, 5 Stunden lang bei Nickelschmelzhitze. Es bildet sich eine glasige Schicht von Borsäure und Thonerde und eine blasige, eisengraue, metallische von Aluminium, das von Borkrystallen durchdrungen und äußerlich damit besetzt ist. Man entfernt aus letzterer durch siedende mittelstarke Natronlauge das Aluminium, durch kochende Salzsäure das Eisen, durch eine Mischung von Flußsäure und Salpetersäure Spuren von Silicium und sucht aus dem übrigbleibenden Bor die beigemengten Thonerdeplättchen aus. Wenn letzteres wegen Verwachsung von Borkrystallen mit der Thonerde nicht vollständig gelingt, so schmilzt man das Gemisch mit glasiger Phosphorsäure bei Rothgluth unterhalb der Temperatur, bei der das diamantförmige Bor durch dieselbe angegriffen wird, was sich durch Entstehung einer durch Phosphor gefärbten Wasserstoffflamme zu erkennen geben würde, gießt die geschmolzene Masse aus, entfernt daraus durch angesäuertes Wasser die Phosphorsäure und einen Theil der gebildeten phosphorsauren Thonerde und zieht den Rest der letzteren durch Schmelzen mit Kali- oder Natronhydrat bei sehr dunkler Rothgluth und Waschen mit Wasser aus, worauf man durch anhaltende Behandlung mit Salzsäure die Borkrystalle rein erhält. WÖHLER u. H. DEVILLE. — c. Man erhitzt Aluminium wiederholt mit einem großen Ueberschuß von Borsäure 2 bis 3 Stunden lang in einem verschlossenen Tiegel aus Gaskohle so stark, daß alle Borsäure sich rasch verflüchtigt und zieht aus dem Rückstand das Aluminium mit Natronlauge, das Eisen mit Salzsäure aus; die darin enthaltene, den Krystallen anhängende korundartige Thonerde läßt sich nicht entfernen. WÖHLER u. H. DEVILLE.

Eigenschaften. Das *amorphe Bor* ist ein dunkelgrünlich-braunes, undurchsichtiges Pulver, Glas nicht ritzend. Bei abgehaltenem Luftzutritt der Weißglühhitze ausgesetzt, sinkt es nachher schnell in Vitriolöl zu Boden. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Beim Erhitzen in trocknem Wasserstoffgas zeigt es häufig, das leichte und flockige Bor immer, lebhaftes Verglimmen in einzelnen Theilen, jedoch nie durch die ganze Masse, und wird dunkler und dichter. WÖHLER u. DEVILLE. — Es schmilzt leicht zwischen den Polen einer Batterie von 600 Bunsen'schen Paaren; es ist schmelzbarer und flüchtiger als Silicium. DESPRETZ (*Compt. rend.* 29, 545; *J. B.* 1849, 36). GAY-LUSSAC u. THÉNARD konnten es in der heftigsten Weißgluth weder schmelzen, noch verdampfen. — Bei Iridiumschmelzhitze zeigt das krystallisirte Bor keine Aenderung seines Zustandes; das amorphe scheint bei Nickelschmelzhitze ein wenig flüchtig zu sein; es scheint in sehr starker Hitze seine Farbe zu ändern; es färbt dabei Borsäure oder Borax schwarz oder dunkelbraun wie Rauchtopas und wird selbst oft chocoladebraun, was indessen von fremden Substanzen, namentlich von Stickstoffbor herrühren könnte. WÖHLER u. H. DEVILLE. — Es leitet nicht die Elektricität. Es ist geruch- und geschmacklos. GAY-LUSSAC u. THÉNARD.

Das *krystallisirte Bor* ist bisher nicht völlig rein, sondern immer etwas Kohlenstoff oder Kohlenstoff und Aluminium haltend dargestellt worden. Der Kohlenstoff muß in diamantartigem Zustande darin enthalten sein, da die Krystalle um so durchsichtiger zu sein scheinen, je mehr sie davon enthalten. WÖHLER u. H. DEVILLE. (Vgl. BERTHELOT S. 69). — Es wurde in drei Varietäten erhalten: a. Metallglänzende Blätter von Diamantglanz, schwarz und undurchsichtig, in dünnen Theilen durchscheinend, mit deutlichem Blätterdurchgang, sehr spaltbar, daher ziemlich zerbrechlich, aber sehr hart, Corund sehr leicht ritzend und selbst harten Diamant ritzend und beim Schleifen angreifend, nur sehr wenig weicher als dieser. Zusammensetzung: 2,4 Proc. Kohlenstoff, 97,6 Proc. Bor. Die Bildungsweise ist nicht ganz festgestellt; bildet sich immer, wenn Aluminium und Borsäure bei nicht zu starker Erhitzung nur kurze Zeit in Berührung waren. — b. Farblos durchsichtige Krystalle, zu langen, sägenartig gezackten Prismen aneinandergereiht, oder kleine 8-seitige Prismen, an den Enden durch Oktaeder begrenzt. Im höchsten Grade diamantglänzend, aber etwas weniger hart als a. Zusammensetzung: durchschnittlich 4,2 Proc. C, 6,7 Proc. Al, 89,1 Proc. B. Darstellung nach 2, b. — c. Nach 2, c erhält man eine blasige, rothe bis hell chocoladefarbige, mit stark glänzenden Borkrystallen überzogene, aus kleinen Krystallen zusammengesetzte Masse, die Thonerde eingeschlossen hält: außerordentlich hart und schwer zerdrückbar, der Diamantvarietät Boort sehr ähnlich und so hart wie diese; härteste Borvarietät. — Die schönsten und größten Krystalle, frei von Beimengungen, meist dunkelbraun, durchscheinend, aber auch von lichter Hyacinthfarbe, liefert die Methode 2, a. [welcher Varietät sie angehören, ist nicht angegeben]. WÖHLER u. H. DEVILLE.

Die großen Krystalle sind oft durch Verwachsung kleinerer entstanden. Sie zeigen Doppelbrechung des Lichtes. Spec. Gew. 2,68. WÖHLER u. DEVILLE. Krystallsystem tetragonal.


Fig. 1. Fig. 2.

Stumpfes Oktaeder a, dessen Polkante = 126°59′, Mittelkante = 78°17′. Außerdem untergeordnet 2 P, 7/4 P, 7/5 P, 4/5 P, 7/10 P, P∞. Daneben das Protoprisma c = ∞P, und das Deuteroprisma d = ∞P∞. Die sehr kleinen Krystalle meist von pyramidalem Habitus, doch bisweilen auch durch Vorherrschen der Prismenflächen nadelartig. Bisweilen sphenoidisch-hemiedrisch, seltener mit rhombotyper Hemiedrie. Zwillinge liegen meist mit d aneinander; das Oktaeder 7/4 P (in seinen Dimensionen fast dem tesseralen gleich) bildet Zwillinge, welche die Oktaederfläche gemein haben. Sartorius von Waltershausen (*Abhandl. d. Göttinger Ges. d. Wissensch.* 7; *J. B.* 1857, 90). Sella (*Mem. Acc. sc. di Torino* [2] 17; *J. B.* 1857, 89) findet für a = 126°… und 78°21′.

Das früher sogenannte graphitartige Bor, durch Zusammenschmelzen von Fluorbornatrium und Aluminium, so wie nebenher bei Darstellung der Bordiamanten erhalten, erkannten Wöhler u. H. Deville später (*Ann. Pharm.* 141, 268; *Compt. rend.* 64, 19; *J. B.* 1867, 136) als Boraluminium.

Das Bor ist ein dreiwerthiges Element. — Atomgewicht = 11. Berzelius' Bestimmung (*Pogg.* 8, 19) aus dem Wassergehalt des Borax giebt, für O = 16 und Na = 23 berechnet, die Zahl 11,04, die Bestimmung von Laurent (*Compt. rend.* 29, 5; *J. B.* 1849, 226) nach derselben Methode 10,94 (und 10,84). Fresenius (*Zeitschr. anal. Chem.* 3, 262; *J. B.* 1864, 129). Bei Annahme der von Stas gegebenen Atomzahlen erhält man statt dessen: 11,01 — 10,91 — 10,81. — H. Deville erhielt durch Analyse von Chlorbor die Atomgewichtszahlen 11,05 und 10,55, von Brombor 10,97. Dumas (*Ann. Chim Phys.* [3] 55, 181; *J. B.* 1859, 4).

Verbindungen des Bors.

Bor und Wasser.

Wässriges Bor. — Das frisch bereitete, nicht geglühte Bor löst sich in reinem Wasser mit grünlichgelber Farbe. Säuren und Salze scheiden es aus der Lösung ab. Wird sie in einer Glasschale abgedampft, so bleibt ein am Rande grünlichgelber Ueberzug, welcher sich leicht ablöst, nur noch zum Theil in Wasser löslich. Berzelius. — Das bei der Darstellung nach 1. erhaltene lösliche Bor betrachtet Dragendorff als eine Verbindung von Bor mit den Elementen des Wassers.

Bor und Sauerstoff (Borsäure).

1. *Wasserfreie Borsäure.* B^2O^3.

Borsäureanhydrid, Boraxsäure, Boronsäure.

Vorkommen. Findet sich, mit Wasser verbunden, als krystallisirte Borsäure im Krater der liparischen Insel Volcano und einiger andern Vulkane; in Wasser gelöst in den Lagunen der Maremmen von Toscana, kleinen heißen Wasseransammlungen, in welche aus dem vulkanischen Boden borsäurehaltige Dämpfe aufsteigen, und an deren Rande sie als *Sassolin* krystallisirt; in geringer Menge im Wasser des Meeres und mancher Mineralquellen; mit Basen verbunden im Tinkal, Boracit, Boronatrocalcit, Hydroboracit, Datolith, Botryolith, Lagunit, Larderellit, Schörl, Apyrit, Axinit, Rhodizit, spurenweise nach Filhol (*Compt. rend.* 36, 229; *J. B.* 1853, 320) im Feldspath der Pyrenäen, im Pegmatit von Aveyron, in käuflicher Pottasche und in Holzasche; nach Wittstein u. Apoiger (*Ann. Pharm.* 103, 362; *J. B.* 1857, 94) in geringer Menge in den Samen von *Maasa picta*.

Bildung. Das Bor hat sehr große Affinität zum Sauerstoff. Es oxydirt sich in der Luft und im Sauerstoffgase nicht bei gewöhnlicher Temperatur,

sondern erst bei ungefähr 300°. In der Luft verbrennt es alsdann mit röthlichem, in Sauerstoffgas mit glänzendem Licht immer unter lebhaftem Funkensprühen (und, nach BERZELIUS, mit grüner Flamme). Dabei sublimirt Borsäure und bleibt ein schwarzer, mit verglaster Borsäure überzogener Rückstand, der durch wiederholtes Abwaschen und Entzünden ebenfalls in Borsäure verwandelt wird. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Amorphes Bor oxydirt sich theilweise beim Erhitzen auf 100° in der Luft. Zusammengepreßtes, in Wasserstoffgas auf 200° erhitztes und wieder erkaltetes Bor sieht unverändert aus, entzündet sich aber an der Luft, Borsäure und viel Wasser bildend. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 63, 5; *J. B.* 1861, 29). — Das leichte flockige Bor, welches dem nach 1, a bereiteten beigemischt ist und welches schon bei gelindem Erwärmen in Wasserstoff erglüht, verbrennt bei der geringsten Temperaturerhöhung in der Luft. Krystallisirtes Bor verbrennt erst bei derselben Temperatur wie Diamant, jedoch nur oberflächlich, indem es sich mit einer Schicht Borsäure überzieht. WÖHLER u. H. DEVILLE. — Den beim oberflächlichen Verbrennen des amorphen Bors zurückbleibenden schwerer verbrennlichen schwarzen Körper hielt H. DAVY für ein Suboxyd; nach BERZELIUS ist er durch höhere Temperatur nur mechanisch verändertes Bor [dem wohl, beim Glühen in der Luft, Stickstoffbor beigemengt ist].

Das Bor zersetzt in der Siedhitze nicht das Wasser. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. In heller Rothgluth verbrennt es in Wasserdampf unter Entbindung von Wasserstoff zu Borsäure, die theilweise mit dem Wasserdampf sich verflüchtigt und in ziemlicher Entfernung von der erhitzten Stelle zu krystallisirter Borsäure sich verdichtet, theilweise als geschmolzener Ueberzug das Bor gegen weitere Einwirkung schützt. WÖHLER u. H. DEVILLE. — Es zersetzt in der Hitze leicht das Vitriolöl und schon in der Kälte die nur etwas concentrirte Salpetersäure, wobei es sich in Borsäure verwandelt. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Das stark geglühte amorphe Bor wird durch alle Reagentien viel schwerer angegriffen. BERZELIUS; WÖHLER u. H. DEVILLE. Das krystallisirte Bor wird von Säuren nicht angegriffen; nur Königswasser übt nach längerer Zeit eine geringe Einwirkung aus, namentlich auf die Varietät b. In starker Rothgluth wird es von saurem schwefelsauren Kali unter Entwicklung von schwefliger Säure, — von Phosphorsäure, unter Auftreten einer durch Phosphor gefärbten Wasserstoffflamme, in Borsäure umgewandelt. WÖHLER u. H. DEVILLE. — In der Glühhitze zersetzt das amorphe Bor, zum Theil unter Feuerentwicklung und bei Salpeter unter lebhafter Verpuffung, die an Alkalien gebundene Kohlensäure, schweflige Säure, Schwefelsäure, salpetrige Säure und Salpetersäure, so daß sich unter Abscheidung von Kohle, Schwefel oder Stickgas borsaures Alkali erzeugt; auch zersetzt es in der Glühhitze viele schwere Metalloxyde; sind diese im Ueberschuß vorhanden, so verbindet sich der unzersetzte Theil mit der gebildeten Borsäure zu borsaurem Salz. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Das krystallisirte Bor wird von Salpeter bei Rothgluth und von siedender Natronlauge nicht angegriffen, von Natronhydrat und kohlens. Natron in der Rothglühhitze langsam aufgelöst. WÖHLER u. H. DEVILLE. — Kalihydrat, mit amorphem Bor erhitzt, verwandelt sich unter Entwicklung von Wasserstoffgas in borsaures Kali. Aus wässrigem Chlorgold fällt das Bor Gold. BERZELIUS. — Bei der Zersetzung des Schwefel-, Brom-, Chlor- und Stick-

stoffbors durch Wasser, Wasserdampf oder wässrige Alkalien bildet sich Borsäure neben Schwefel-, Brom-, Chlorwasserstoff oder Ammoniak. — SARTORIUS v. WALTERSHAUSEN (*Ueber die vulk. Gest. in Sicilien u. Island*, Göttingen 1853, 7), WÖHLER u. H. DEVILLE und WARINGTON (*Chem. Gaz.* 1854, 419; *J. B.* 1854. 892) vermuthen, daß die Bildung der im Krater von Volcano und in den Soffioni vorkommenden Borsäure auf Zersetzung von Borstickstoff durch Wasserdampf beruhe: nach Letzterem sollen sich noch Spuren von Borstickstoff an der Borsäure und dem Salmiak von Volcano finden.

Darstellung. 1. Das Wasser der Lagunen von Monte Cerboli, in Bleipfannen durch die Hitze der aus dem Boden aufsteigenden Dämpfe verdunstet, liefert die im Großen bereitete *toskanische Borsäure.* BOWRING (*N. Ed. Phil. J.* 28, 85; *Ann. Pharm.* 34, 350), PAYEN (*Ann. Chim. Phys.* 76. 247), THOMSON (*Repert.* 68, 382). — Die käufliche Säure hält 14 bis 24 Proc. fremde Stoffe, namentlich Ammoniak [zu 3,18 Proc., ERDMANN (*J. pr. Chem.* 13, 72)]. schwefels. Ammoniak, freie Schwefelsäure, Kieselsäure und schwefels. Salze von Kali. Natron, Kalk, Magnesia, Manganoxydul, Eisenoxyd, Thonerde. WITTSTEIN (*Repert.* 72, 145). VOHL (*Dingl. pol. J.* 182, 173).

2. Die Auflösung von 1 Th. Borax in 4 Th. kochendem Wasser wird mit 1/3 Th. Vitriolöl versetzt; beim Erkalten schießt Borsäure an; durch ferneres Abdampfen und Erkälten der Flüssigkeit erhält man noch mehr. — Auch kann man die Flüssigkeit zur Trockne abdampfen und die Borsäure mit heißem Weingeist ausziehen. MEISSNER (*N. Tr.* 1, 2, 460). — WACKENRODER (*N. Br. Arch.* 21, 313) zieht der Schwefelsäure die Salzsäure vor, weil sich erstere der ausgeschiedenen Borsäure fester anhängt. — REICHARDT (*Zeitschr. Pharm.* 1858, 1, 17; *J. B.* 1858, 71) versetzt die Boraxlösung mit überschüssiger Salzsäure, dampft bei 100° zur Trockne und zieht mit möglichst wenig Wasser das Kochsalz aus. — Ehedem stellte man die Säure durch Sublimation dar, z. B. durch Erhitzen eines Gemenges von 16 Borax, 2 Wasser und 5 Vitriolöl in einer Retorte bis zum Glühen. Der gepulverte Rückstand wurde wiederholt mit Wasser befeuchtet und wieder geglüht. Die Ausbeute war viel geringer.

Die krystallisirte Säure wird durch nochmaliges Auflösen in heißem Wasser und Krystallisiren vom anhängenden schwefels. Natron gereinigt. dann in einem hessischen oder Platintiegel geschmolzen, bis sie ruhig fließt. wobei sie Wasser, Schwefelsäure und die dem Borax anhängende fettige Substanz verliert, dann ausgegossen und als *verglaste Borsäure* in wohlverstopften Gefäßen aufbewahrt. — Nach ROBIQUET (*Ann. Chim. Phys.* 17, 216) soll sie in diesem Zustande noch 0,225 Proc. Wasser halten, welches sich erst beim Glühen mit Kupferoxyd entwickle.

Eigenschaften. Farbloses, durchsichtiges, sehr hartes, sehr zusammenhaltendes und sprödes Glas; spec. Gew. bei 4° im luftleeren Raume 1,83. ROYER u. DUMAS. — Die Borsäure schmilzt in der Rothglühhitze; sie ist für sich ziemlich feuerbeständig, verdampft aber, mit Wasser, wässrigen Säuren oder Weingeist verbunden, in Gesellschaft derselben zum großen Theil. — Sie ist in Hellrothgluth wenig flüchtig. BLOXAM (*Chem. Soc. Qu. J.* 12, 177; *J. B.* 1859, 71); sie verdampft vollständig im Porzellanofen, EBELMEN (*Ann. Chim. Phys.* [3] 22, 211). bei Nickelschmelzhitze. WÖHLER u. H. DEVILLE. — Die im Platintiegel geschmolzene Säure zerspringt von selbst beim Erkalten und zeigt längs der Risse ein selbst am Tage bemerkbares lebhaftes Licht. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 32, 335). — Sie leitet die Elektricität nicht. LAPSCHIN u. TICHANOWITSCH. — Sie ist völlig geruchlos, ohne ätzende Kraft, schmeckt schwach bitterlich, nicht säuerlich, E. DAVY (*N. Ed. Phil. J.* 6, 131), röthet sehr schwach Lackmus und färbt, auch bei Gegenwart anderer Mineralsäuren, Curcumapapier rothbraun. — Das durch Borsäure geröthete Curcumapapier, nach dem Trocknen in

verdünnte Kalilauge eingetaucht, färbt sich tiefblau. KRAUT (*Zeitschr. anal. Chem.* 4, 168; *J. B.* 1865, 696). — Ihre Lösung in Weingeist und ihr Gemenge mit Schwefel (*Taschenb.* 1780, 88) brennt mit grüner Flamme. — In die Flamme der Bunsen'schen Lampe gebracht, färbt sie den Mantel derselben schön grün. MERZ. Große Mengen von Weinsäure oder Phosphorsäure verhindern die Reaction. H. ROSE (*Pogg.* 102, 545; *J. B.* 1857, 95). — Das Spectrum der durch Borsäure grün gefärbten Flamme zeigt drei helle Linien im Grün und eine im Blau. SIMMLER (*Pogg.* 115, 250; *J. B.* 1861, 43).

			BERZELIUS.	H. DAVY.	GAY-LUSSAC u. THÉNARD ungef.
2 B	22	31,43	31,19	33 bis 36	33
3 O	48	68,57	68,81	67 „ 64	67
B^2O^3	70	100,00	100,00	100 100	100

[Ein Aequivalent Borsäure = BO^3 = 35.]

Zersetzungen. Kohle zersetzt sie nicht bei Weißglühhitze, GMELIN, veranlaßt aber bei gleichzeitiger Einwirkung von Schwefelkohlenstoffdampf, Brom oder Chlor in Rothglühhitze die Bildung von Kohlenoxydgas und Schwefelbor, Brombor oder Chlorbor. — Phosphor reducirt aus schmelzendem Borax Bor, DRAGENDORFF; sein Dampf zersetzt rothglühenden borsauren Baryt nicht. GMELIN. — Die Zersetzung, welche H. DAVY im elektrischen Strome wahrzunehmen glaubte, erscheint nach den Versuchen von FARADAY und CONNELL zweifelhaft; LAPSCHIN u. TICHANOWITSCH (*N. Petersb. Acad. Bull.* 4, 81; *J. B.* 1861, 51) fanden, daß geschmolzene wasserfreie Borsäure den Strom von 950 Elementen nicht durchließ und daher nicht verändert wurde.

Mit Fünffach-Chlor- oder -Bromphosphor im geschlossenen Rohr auf 140° erhitzte Borsäure bildet Chlor- oder Brombor. GUSTAVSON (*Deutsche Ges. Ber.* 2, 661). — Kalium zersetzt die Borsäure in der Hitze mit Feuerentwicklung, Natrium ohne diese. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Durch Glühen mit Salmiak, H. ROSE, mit Cyankalium, BALMAIN, mit Harnstoff, DARMSTADT, wird sie in Stickstoffbor umgewandelt.

2. *Borsäurehydrate.*

a. Das Hydrat $H^2B^{16}O^{25} = H^2O,8B^2O^3$ erhält man nach MERZ (*J. pr. Chem.* 99, 179; *J. B.* 1866, 111) durch Erhitzen krystallisirter Borsäure auf 270°. Glühverlust: gefunden = 2,8 bis 3,1 Proc., berechnet = 3,11 Proc.

b. Das Hydrat $H^2B^4O^7 = H^2O,2B^2O^3$ entsteht bei anhaltendem Erhitzen der krystallisirten Säure auf 140°, MERZ, auf 160° im trocknen Luftstrom. EBELMEN u. BOUQUET (*Ann. Chim. Phys.* [3] 17, 63). — Glasig geschmolzene, brüchige Masse. EBELMEN u. BOUQUET. Glühverlust: gefunden = 12,86 Proc., EBELMEN u. BOUQUET, 11,44 Proc. (bei 2- bis 6-stündigem Erhitzen auf 160 bis 180° 9,61 bis 12,28 Proc.), MERZ; berechnet = 11,39 Proc. — Läßt sich als das zweite Anhydrid der Tetraborsäure (d) betrachten: $H^6B^4O^9 - 2H^2O = H^2B^4O^7$ = $H.O.B.O^2.B.O.B.O^2.B.O.H$. Der entwässerte Borax, $Na.O.B.O^2.B.O.B.O^2.B.O.Na$, ist das Natronsalz dieser Säure.

c. Das Hydrat $HBO^2 = H.O.B.O$, das *erste Anhydrid der Borsäure*, wird erhalten durch Trocknen der krystallisirten Borsäure bei 100°. SCHAFFGOTSCH (*Pogg.* 107, 427; *J. B.* 1859, 661); BLOXAM (*Chem. Soc. Qu. J.* 12, 177; *J. B.* 1859, 71); MERZ.

			Schaffgotsch. Mittel.	Merz. Mittel.
B^2O^3	70	79,55	78,99	78,74
H^2O	18	20,45	21,01	21,26
H^2O,B^2O^3	88	100,00	100,00	100,00

= 2 H.O.B.O = 2 · 44.

d. Das Hydrat $H^6B^4O^9 = 3H^2O,2B^2O^3$ wird nach Berzelius (*Schw.* 23, 161) erhalten, wenn die krystallisirte Säure beträchtlich über 100° erhitzt wird, wobei sie die Hälfte ihres Wassers verlieren soll. — Merz bezweifelt die Existenz dieses Hydrats. — Gefundener Glühverlust = 28,12 Proc., berechneter = 27,83 Proc. -- Dieses Hydrat würde, falls es wirklich eine bestimmte Verbindung bildet, der Zusammensetzung einer Tetraborsäure $\overset{\text{H.O H.O H.O H.O}}{\text{H.O.B.O.B.O.B.O.B.O.H}}$ entsprechen. Das durch Zusammenschmelzen von Borax mit kohlens. Natron entstehende Salz, bei dessen Bildung nach Arfwedson 2 At. Kohlensäure ausgetrieben werden, läßt sich als das Natronsalz dieser Säure, *tetraborsaures Natron,* betrachten.

$$Na^2B^4O^7 + 2Na^2CO^3 = 2CO^2 + Na.4\binom{Na.O}{O.B}.O.Na.$$

e. *Krystallisirte Borsäure, Borsäurehydrat, Borsäure.* $H^3BO^3 = H^3.O^3.B$. Schießt beim Erkalten der heißen wässrigen Lösung in weißen, schuppigen, schwach perlglänzenden, durchscheinenden, biegsamen, fettig anzufühlenden, sechsseitigen Blättern an, die bei Verunreinigung mit Schwefelsäure oder mit fettiger Materie viel größer ausfallen. — Krystallsystem triklinisch, Fig. 3, welche eine Projection des Krystalls auf die Basis vorstellt. Es herrscht vor das basische Pinakoid p = oP und die rhomboidische Säule t und t' = ∞P, deren scharfe Kanten abgestumpft werden durch das Brachypinakoid m = ∞P$\breve{\infty}$. t : t' = 118° 30'; m : t und t' = 120°45' (?); t : p = 80°30'; t' : p = 84°53'; m : p = 75°30'. Untergeordnet erscheint das Oktaeder o mit sämmtlichen Flächen und das Brachydoma r r' = P$\breve{\infty}$. o : p = 129°; o' : p = 137°; o'' : p = 132°; o''' : p = 139°. Häufig Zwillinge; Zwillingsebene = m; der Winkel der beiden basischen Pinakoide = 150°58'. Miller (*Pogg.* 23, 558). Nach Kenngott (*Wien. Akad. Ber.* 12, 26) monoklinisch. Combinationen von ∞P = 118°4', ∞P∞, welches die scharfen Kanten des Prismas abstumpft, und oP. oP : ∞P∞ = 120°50'. Die Zwillinge haben das Orthopinakoid gemein. Habitus der Krystalle tafelartig. Spaltbarkeit sehr vollkommen nach der Basis. Härte = 1. Spec. Gew. 1,479, Kirwan, 1,4347 bei 15°, Stolba (*J. pr. Chem.* 90, 457; *J. B.* 1863, 667).

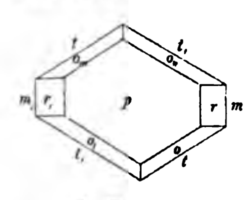


Fig. 3.

			Davy.	Payen.	Berzelius.	Thomson.	Stolba.	Merz.
B^2O^3	70	56,45	57	56,66	56	55,5	56,20	55,50
3 H^2O	54	43,55	43	43,43	44	44,5	43,80	44,50
$3H^2O,B^2O^3$	124	100,00	100	100,00	100	100,0	100,00	100,00

$= 2(H^3.O^3.B) = 2 \cdot 62.$

[Ein Aequivalent krystallisirte Borsäure = $3HO,BO^3$ = 62.]

Die Krystalle verlieren bei 70° noch kein Wasser, Merz, aber ²/₃ ihres Wassergehaltes schon bei 100°, wobei eine geringe Menge der Säure mit verdampft; in der Glühhitze verlieren sie sämmtliches Wasser unter starkem Aufschäumen, wobei der Wasserdampf einen Theil des Borsäurehydrats mit verflüchtigt. — Schon durch anhaltendes Erhitzen im Wasserbade läßt sich die wasserhaltige Borsäure vollständig verflüchtigen. Schaffgotsch.

Verbindungen. a. Mit Wasser. *Wässrige Borsäure.* — 1 Th. krystallisirte Säure löst sich bei 19° in 25,66, bei 25° in 14,88, bei 37°5 in

12,66, bei 50° in 10,16, bei 62°5 in 6,12, bei 75° in 4,73, bei 87°5 in 3,55 und bei 100° in 2,97 Th. Wasser. BRANDES u. FIRNHABER (*Br. Arch.* 7, 50). Spec. Gew. der bei 8° gesättigten Lösung 1,014, ANTHON, der bei 15° gesättigten 1,0248, STOLBA. — Beim Abdampfen der Lösung verflüchtigt sich viel Borsäure. — Die heiß gesättigte Lösung färbt Lackmustinctur zwiebelroth, die kalt gesättigte weinroth. MALAGUTI (*Ann. Chim. Phys.* [3] 37, 206; *J. B.* 1853, 320).

b. Mit den salzfähigen Basen bildet die Borsäure die *borsauren Salze, Borate.* Sie ist dreibasisch. — Beim Schmelzen mit Natron- oder Barythydrat treibt 1 At. wasserfreie Säure 3 At., beim Schmelzen mit Kalihydrat nur 2 At. Wasser aus. BLOXAM (*Chem. Soc. Qu. J.* 14, 143; *J. B.* 1861, 110). $B^2O^3 + 6Na.O.H = 2Na^3.O^3.B + 3H^2O$. — $B^2O^3 + 4K.O.H = K^4.O^4.B^2O + 2H^2O$. — In den borsauren Salzen ist der Gehalt an Säure sehr verschieden. Am häufigsten sind die dem ersten Anhydrid der Borsäure (Hydrat c) entsprechenden Verbindungen von der Zusammensetzung M.O.B.O, die sogenannten einfachbors. Salze. In anderen wechselt das Verhältniß der Säure von 1/3 bis zu 6 At. auf 1 At. einwerthiges Metall. Die sauren Salze lassen sich auffassen, entweder als moleculare Verbindungen von Borsäure und bors. Salzen, oder besser als Salze besonderer condensirter Säuren, die durch Vereinigung mehrerer Atome Borsäure unter Austritt von Wasser entstanden sind (vgl. Hydrate b und d). Die Affinität der Borsäure gegen Basen ist wenig größer als die der Kohlensäure; aber in der Glühhitze treibt sie alle darin flüchtigen Säuren aus. — Sie treibt Kohlensäure und Salpetersäure vollständig, Schwefelsäure nur in geringer Menge aus. TATE (*Chem. Soc. Qu. J.* 12, 160; *J. B.* 1859, 71). — Die bors. Salze lassen sich meistens zu einem durchsichtigen Glase schmelzen, welches viele Metalloxyde mit verschiedener Farbe aufnimmt. Sie sind in der Glühhitze durch Kohle allein nicht zersetzbar; Phosphor zersetzt sie nach DRAGENDORFF. — Sie werden schon durch viel Wasser ganz oder theilweise in Borsäure und das Hydrat der Base zersetzt. H. ROSE (*Pogg.* 19, 158. — 86, 465, 561. — 87, 1, 470, 587; *J. B.* 1852, 312). Die meisten Säuren scheiden aus ihnen die Borsäure ab; erhitzt man sie daher mit Schwefelsäure und Weingeist, so brennt derselbe beim Anzünden mit grüner Flamme. Taucht man in das pulvrige Gemenge eines borsauren Salzes mit gleich viel saurem schwefels. Kali einen glühenden Platindrath und bringt ihn in die Löthrohrflamme, so färbt sich diese grün. TURNER, ERDMANN (*Schw.* 59, 96). — Die mit einer stärkeren Säure im Ueberschuß versetzten bors. Salze färben Curcumapapier rothbraun. — Die bors. Salze sind, mit Ausnahme der Salze der Alkalien, des Ammoniaks und des Lithions, alle nur schwierig in Wasser löslich. — Im großen Ueberschuß von wässriger Borsäure lösen sich: Kalk, Magnesia, Mangan-, Eisen-, Kobalt- und Nickeloxydul, Zink- und Kadmiumoxyd. Kohlens. Baryt und Kalk und kohlens. Magnesia lösen sich nicht; von unlöslichen Schwefelmetallen löst sich nur Schwefelmangan in heißer wässriger Borsäure. TISSIER (*Compt. rend.* 39, 192; *J. B.* 1854, 299. — *Compt. rend.* 45, 411; *J. B.* 1857, 94. — *J. Pharm.* [3] 34, 8, 93).

c. Mit Phosphorsäure.

d. Die Borsäure löst sich in mehreren stärkeren Säuren auf, besonders in Schwefelsäure und bildet mit letzterer auch eine feste Verbindung.

e. Wasserfreie Borsäure erwärmt sich beim Uebergießen mit absolutem Weingeist und löst sich beim Kochen unter Bildung von Borsäurehydrat

und Drittelborvinester, $3 C^2H^5.B.O^3$, H. SCHIFF (*Ann. Pharm. Suppl.* 5, 154); auch in wässrigem Weingeist und in Oelen löst sich Borsäure. — Wasserfreier Aether löst nur Spuren wasserfreier oder gewässerter Borsäure. SCHIFF.

Bor und Wasserstoff.

Eine Verbindung von Bor mit Wasserstoff scheint nicht zu existiren. WÖHLER u. H. DEVILLE. — H. DAVY hielt das Gas, welches die von ihm als Borkalium betrachtete Substanz (wahrscheinlich ein Gemenge von Bor und Kalium) in Wasser entwickelte für *Borwasserstoff*. — Beim Auflösen einer durch Weißglühen von Eisenfeile mit 1/10 glasiger Borsäure erhaltenen Masse in heißer Salzsäure entwickelt sich ein mit grüngesäumter gelber Flamme brennendes Wasserstoffgas, welches GMELIN früher für borhaltig, später für anderweitig verunreinigt hielt.

Fernere Verbindungen des Bors.

Mit Phosphor (?), Schwefel, Jod (?), Brom, Chlor, Fluor, Stickstoff, Kalium (?), Aluminium, Platin, Palladium, Iridium, Osmium.

FÜNFTES KAPITEL.

PHOSPHOR.

Phosphor überhaupt:

KUNKEL. In s. *Laboratorium chimicum.* Hamburg u. Leipzig 1716, 660.
BOYLE. *Philos. Transact.* Nr. 135, 196 u. 428.
HOMBERG. *Mém. de l'Acad. des Sc.* 1692, 101.
MARGGRAF. In s. *Chem. Schriften.* Berlin 1762, 1, 42.
CRELL. *Crell. chem. J.* 1, 23; 2, 137; 4, 88.
THÉNARD. *Ann. Chim.* 81, 109; *Schw.* 4, 212; *Gilb.* 44, 341. — *Ann. Chim.* 85[illegible] *Gilb.* 46, 270.
H. DAVY. *Schw.* 1, 481; *Gilb.* 35, 288. — *Schw.* 1, 484; *Gilb.* 36, 184. — [illegible] *Transact.* 1812, 405; *Schw.* 7, 494; *Gilb.* 46, 273. — *Phil. Transact.* 1[illegible] 316; *Ann. Phil.* 13, 210; *Schw.* 30, 294; *N. Tr.* 3, 2, 405.
GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Prüfung der zerlegenden Versuche DAVY's u. s. w. *Recher*[illegible] 1, 187; *Schw.* 1, 488; *Gilb.* 35, 292.
PHILLIPS. Verhalten des Phosphors in Wasser. *Ann. Phil.* 21, 470.
BÖCKMANN. *Ueber das Verhalten des Phosphors in mehreren Gasarten.* Erlangen 18[illegible] — Einfluß des Lichts auf den Phosphor. *Scher. J.* 5, 243.
A. VOGEL. Wirkung des Lichts auf den Phosphor. *Schw.* 7, 95; *Gilb.* 45, 63. *Gilb.* 48, 375.
PELOUZE. *J. Chim. méd.* 8, 530; *J. Pharm.* 18, 417; *Schw.* 65, 444; *Ann. Ph*[illegible] 3, 52.
H. ROSE. Weißer Phosphor. *Pogg.* 27, 563.
LEVERRIER. *Ann. Chim. Phys.* 65, 257; *Ann. Pharm.* 27, 167; *J. pr. Chem.* 1[illegible]
SCHRÖTTER. Ueber amorphen Phosphor. *Wien. Akad. Ber.* 1, 130; *Ann. Chim.* [3] 24, 406; *Ann. Pharm.* 68, 247; *J. B.* 1847—1848, 336. — *Wien.* [illegible] *Ber.* 2; *Pogg.* 81, 299; *J. pr. Chem.* 51, 155; *Pharm. Centr.* 18[illegible] *J. B.* 1850, 261. — *Wien. Akad. Ber.* 8, 241; *J. pr. Chem.* 57, 31[illegible]

1852, 329. — *Wien. Akad. Ber.* 9, 414; *J. pr. Chem.* 58, 150; *Pharm. Centr.* 1853, 378; *J. B.* 1852, 332. — Atomgewicht des Phosphors. *Wien. Akad. Ber.* 3, 441; *J. B.* 1850, 262. — *Wien. Akad. Ber.* 6, 58; *J. pr. Chem.* 53, 435; *Ann. Pharm.* 80, 202; *Pharm. Centr.* 1851, 890; *J. B.* 1851, 312. — *Denkschr. d. mathem.-naturw. Cl. d. Wien. Akad.* 4; *Ann. Chim. Phys.* [3] 38, 131; *J. B.* 1852, 328.

Hittorf. Ueber metallischen Phosphor. *Pogg.* 126, 193; *J. B.* 1865, 127.

Unterphosphorige und phosphorige Säure:

Fourcroy u. Vauquelin. Phosphorigsaure Salze. *J. Polytechn.* 4, 655.

Thomson. Phosphorige Säure. *Ann. Phil.* 15, 227; *N. Tr.* 5, 2, 441.

Dulong. Unterphosphorige und phosphorige Säure. *Mém. d'Arcueil* 3, 421. — *Ann. Chim. Phys.* 2, 141; *Schw.* 18, 164.

H. Rose. Unterphosphorige Säure. *Pogg.* 9, 225 u. 361; 12, 77 u. 288. — Phosphorige Säure. *Pogg.* 8, 205; 9, 23 u. 215.

Wurtz. Säuren des Phosphors. *Ann. Pharm.* 43, 318; 58, 49. — *Compt. rend.* 18, 702.

Phosphorsäure:

Wiegleb. Aus Knochen. *Crell N. Entd.* 2, 5.

Val. Rose. Zusammensetzung. *N. Gehl.* 2, 309.

Thomson. *Ann. Phil.* 7, 305; *Schw.* 17, 222.

Dalton. *Manchester Mem. Sec. Ser.* 3; Ausz. *Ann. Phil.* 15, 136.

Berzelius. Zusammensetzung der Phosphors. und der phosphorigen Säure und ihrer Salze. *Gilb.* 53, 393; 54, 31; *Ann. Chim. Phys.* 2, 151, 217 u. 329. — *Ann. Chim. Phys.* 10, 278.

Mitscherlich. Phosphors. Salze. *Ann. Chim. Phys.* 19, 350.

Gay-Lussac. Modificationen der Phosphorsäure. *Ann. Chim. Phys.* 41, 331; *N. Tr.* 20, 1, 261.

Clark. *Ed. J. of Sc.* 7, 298; *Schw.* 57, 421; *N. Tr.* 20, 1, 243.

Stromeyer. *Schw.* 58, 123.

Graham. *Pogg.* 32, 33. — *Ann. Pharm.* 28, 19.

Gregory. Bereitung aus Beinasche. *Ann. Pharm.* 29, 19.

Maddrell. Bereitung. Metaphosphors. Salze. *Mem. Chem. Soc.* 3, 273. — *Ann. Pharm.* 61, 53.

Fownes. Phosphorsäure in vulkanischen Gesteinen. *Ann. Pharm.* 60, 190.

Sullivan. Dasselbe. *Ann. Pharm.* 60, 190.

Rammelsberg. Phosphors. Salze. *Pogg.* 64, 251 u. 405. Ausz. *Ann. Pharm.* 50, 210.

Fleitmann u. Henneberg. Phosphors. Salze. *Ann. Pharm.* 65, 30. — Phosphors. Doppelsalze. 65, 387.

…hwarzenberg. Pyrophosphors. Salze. *Ann. Pharm.* 56, 133.

…soz. Pyrophosphors. Doppelsalze. *Ann. Pharm.* 65, 163.

…r. *Pogg.* 75, 152.

…tmann. Metaphosphors. Salze. *Pogg.* 78, 233.

Phosphorwasserstoffgas:

…embre. *Crell Ann.* 1789, 1, 450.

…an. In s. *phys. chem. Schriften* 3, 96.

…ond. *Scher. J.* 5, 389.

…ollet. *Scher. J.* 5, 396.

…son. *Ann. Phil.* 8, 87; *Schw.* 18, 357. — *Ann. Phil.* 15, 227; 16, 262; 17, 10; 18, 120; 24, 203 u. 247.

…on. *Ann. Phil.* 11, 7; *Schw.* 24, 325.

…on Labillardiere. *Ann. Chim. Phys.* 6, 304; *Schw.* 21, 100.

…uelin. *Ann. Chim. Phys.* 25, 401.

…s. *Ann. Chim. Phys.* 31, 113; *N. Tr.* 13, 1, 145.

…ose. *Pogg.* 6, 199; 8, 191; 14, 183; 24, 109 u. 295; 32, 467; 46, 633.

…r. *Schw.* 57, 449; *Pogg.* 16, 363.

…ham. *Phil. Mag. J.* 5, 401; *J. pr. Chem.* 3, 400; Ausz. *Ann. Pharm.* 13, 141.

…errier. *Ann. Chim. Phys.* 60, 174; *Ann. Pharm.* 18, 333.

…l Thénard. *Ann. Chim. Phys.* [3] 14, 5; *Ann. Pharm.* 55, 27.

Phosphormetalle:

PELLETIER. *Crell Ann.* 1796, 2, 148.
GROTTHUSS. *Ann. Chim.* 64, 19; *N. Gehl.* 5, 599.
H. ROSE. *Pogg.* 24, 318.
LANDGREBE. *Schw.* 53, 460; 55, 96.
BERTHIER. *Ann. Chim. Phys.* 33, 180.

Kunkelscher, Brandtscher Phosphor, Harnphosphor.

Geschichte. BRANDT in Hamburg entdeckte 1669 zufällig den Phosphor; MARGGRAF that 1740 die Eigenthümlichkeit der Phosphorsäure dar, die von STAHL für phlogistisirte Salzsäure gehalten worden war; GAHN zeigte 1769 ihr Vorkommen in den Knochen und SCHEELE das Verfahren, sie daraus abzuscheiden. LAVOISIER unterschied zuerst die schon von SAGE bemerkte phosphorige Säure; PELLETIER gab ein Verfahren an, dieselbe durch langsames Verbrennen des Phosphors zu erhalten; FOURCROY und VAUQUELIN untersuchten die Verbindungen der so gebildeten Säure; DULONG zeigte jedoch, daß dieselbe ein Gemisch aus phosphoriger Säure und Phosphorsäure sei, und daß die reine phosphorige Säure im Hydratzustand nur nach der von DAVY angegebenen Methode erhalten werde; auch entdeckte DULONG die unterphosphorige Säure. LAVOISIER, VAL. ROSE, THÉNARD, BERZELIUS, DULONG, THOMSON, H. DAVY und H. ROSE bestimmten die Zusammensetzung der Säuren des Phosphors. GAY-LUSSAC, CLARK, STROMEYER und vorzüglich GRAHAM erforschten die Pyro- und Meta-Phosphorsäure. — GENGEMBRE entdeckte 1783, KIRWAN 1784 das Phosphorwasserstoffgas, welches H. DAVY 1812 in einem minder entzündlichen Zustande darstellte und vorzüglich H. ROSE genauer untersuchte. — PELLETIER untersuchte sehr viele Phosphormetalle. — SCHÖTTER zeigte, daß der nach PELOUZE und Anderen früher für Phosphoroxyd gehaltene rothe Körper eine allotropische Modification des Phosphors sei. — HITTORF lehrte eine andere Modification, die krystallisirte metallische, kennen.

Vorkommen. In ziemlich grosser Menge, meistens als Phosphorsäure, sehr verbreitet im Mineralreiche, in allen Thieren und Pflanzen; weniger häufig in Verbindung mit Metallen; auch in Meteorsteinen und in Meteoreisen.

Darstellung. 1. *Gewöhnlicher, farbloser Phosphor.* — Man destillirt bei allmählich bis zum Weißglühen steigender Hitze aus irdenen Retorten, von denen sich gewöhnlich mehrere in einem gemeinschaftlichen Ofen, dem Galeerenofen, befinden, ein Gemenge von kalkhaltiger Phosphorsäure oder phosphors. Bleioxyd mit Kohle, welche der Phosphorsäure ihren Sauerstoff entzieht, mit derselben als Kohlenoxydgas entweicht, und den Phosphor in Freiheit setzt. — Der Hals der Retorte ist meistens mit einem knieförmig gebogenen Kupferrohr verbunden, welches 1 Linie tief in Wasser taucht, das sich in einer 2-halsigen Flasche befindet; der Phosphor verdichtet sich unter dem Wasser, während sich das Kohlenoxydgas aus der, mit einer aufwärts gehenden Röhre versehenen zweiten Oeffnung der Flasche entwickelt. Dem Kohlenoxydgas ist Phosphordampf beigemengt, und um so mehr Phosphorwasserstoffgas, je wasserhaltiger das Gemenge aus Kohle und Phosphorsäure war. Reine Phosphorsäure eignet sich weniger als kalkhaltige, nach JAVAL (*Ann. Chim. Phys.* 14, 207; *N. Tr.* 5, 2, 327), weil sie sich zum Theil unzersetzt verflüchtigt, nach GRAHAM (*Lehrb.* 2, 172), weil sie sich weniger vollständig entwässern läßt, und daher mehr Phosphorwasserstoffgas liefert.

A. Aus gebrannten Knochen, sofern sie größtentheils aus phosphors. Kalk bestehen: a. Man bereitet kalkhaltige Phosphorsäure, mengt sie, wenn sie durch Abdampfen Syrupdicke erhalten hat, mit ungefähr 1/3 Kohlenpulver, trocknet das Gemenge und destillirt. — *α.* 100 Th. Beinasche mit 90 Th. Vitriolöl und 950 Th. Wasser, längere Zeit im Bleikessel digerirt, durch Leinen geseiht, zum Syrup abgedampft, mit 20 Th. Kohlenpulver gemengt, und getrocknet, liefern 10 Th. Phosphor. FUNCKE (*Br. Arch.* 3, 204). — *β.* 3 Th. Beinasche, 2 Th. Vitriolöl und 16 Th. Wasser werden auf gleiche Weise behandelt, und nach dem Abdampfen zur Syrupdicke mit 3/4 Th. Kohle zu einem Teig gemengt, den man in eisernen Gefäßen unter beständigem Umrühren bis zum Rothglühen erhitzt, und nach dem Ab-

kühlen möglichst schnell in die Retorte füllt. GRAHAM. — γ. NICOLAS wendet gleiche Theile Beinasche und Vitriolöl an. — δ. SCHEELE löst die Beinasche in Salpetersäure auf, fällt den Kalk durch Schwefelsäure, filtrirt und dampft ab u. s. w. — b. Man bereitet phosphors. Bleioxyd, und destillirt dasselbe mit 1/6 Kohle: α. FOURCROY u. VAUQUELIN bereiten den sauren phosphors. Kalk nach der Methode von NICOLAS und fällen seine wässrige Auflösung durch essigs. Bleioxyd. — β. BERZELIUS löst die Beinasche in erwärmter Salpetersäure, und mischt sie noch heiß mit essigs. Bleioxyd. — Auch das natürlich vorkommende phosphors. Bleioxyd läßt sich benutzen, falls es frei von arseniks. ist. — S. auch DONOVAN (*Phil. Mag.* [4] 2, 202; *J. B.* 1851, 312). — c. Man zersetzt ein Gemenge von phosphors. Kalk und Kohle durch Salzsäuregas in Glühhitze. CARI-MONTRAND (*Compt. rend.* 38, 864; *J. B.* 1854, 301. — *Rép. chim. appl.* 3, 244; *J. B.* 1861, 110).

2 Theile Beinschwarz, mit 1 Th. feinem Quarzsand in einer thönernen Röhre bis zum starken Weißglühen erhitzt, liefern neben Kohlenoxyd etwas Phosphor. WÖHLER (*Pogg.* 17, 179).

B. Man stellt aus rohen Knochen durch Ausziehen mit Salzsäure, Abdampfen der Lösung in thönernen Pfannen und Krystallisirenlassen sauren phosphors. Kalk dar, den man dann wie oben behandelt. Die Knorpelsubstanz der Knochen bleibt dabei zur Leimfabrikation verwendbar. FLECK (*Verbessertes Verfahren der Phosphorfabr.*, Leipzig 1855; *J. B.* 1856, 280).

Ehe man den Phosphorsäuregehalt der Knochen kannte, bereitete man den Phosphor aus Menschenharn, indem man entweder den zur Honigdicke abgedampften Harn für sich oder mit Sand oder Kohlenpulver gemengt, BRANDT, BOYLE, oder mit Zusatz von 0,1 Chlorblei und 0,5 Kohlenpulver, MARGGRAF, oder den aus frischem Harn durch Bleisalze gefällten Niederschlag nach vorgängigem Trocknen und Vermischen mit 1/4 Kohlenpulver, GIOBERT, destillirte.

Der übergegangene rohe Phosphor wird durch Hindurchpressen durch Wildleder unter warmem Wasser oder durch eine poröse Platte mittelst Dampfdruck, oder durch nochmaliges Destilliren aus gußeisernen Retorten, oder durch Erhitzen mit zweifach-chroms. Kali und verdünnter Schwefelsäure von amorphem Phosphor und Kohle, die ihm beigemengt sind, befreit und dann nach dem Schmelzen in Glasröhren zu Stangen geformt.

Der käufliche Phosphor hält häufig Arsen, wie HERTZ u. BÄRWALD (*Berl. Jahrb.* 32, 2, 113) zuerst fanden. Wenn nämlich Vitriolöl durch Verbrennen von arsenhaltigem Schwefel bereitet wurde, so hält es arsenige Säure, welche sich beim Zersetzen der Beinasche durch dasselbe der erhaltenen Phosphorsäure beimischt, und aus welcher bei der Destillation mit Kohle das Arsenik reducirt wird. In einer Phosphorsorte fand WITTSTOCK (*Berl. Jahrb.* 32, 2, 125; Ausz. *Pogg.* 31, 126) 0,76 Proc. Arsen. Ein solcher Phosphor gleicht in Zähigkeit und Farbe dem reinen, aber die von der weißen Kruste befreite Oberfläche ist rauchgelb, während das Innere die blaßgelbe Farbe des reinen Phosphors besitzt. Durch Destillation läßt er sich nicht reinigen, das Arsen geht mit über. Er löst sich völlig in Schwefelkohlenstoff, aber die Lösung giebt bald einen rothen Satz, aus Schwefelarsen und rothem Phosphor bestehend. Dem Wasser, unter welchem solcher Phosphor längere Zeit liegt, theilt er arsenige Säure mit. WITTSTOCK. Digerirt man ihn 1/2 Stunde mit 2 Salpetersäure von 1,1 spec. Gew., so nimmt diese das meiste Arsen auf, welches dann leicht durch Schwefelwasserstoff erkannt werden kann, BÄRWALD; aber erst, wenn man ihn mit öfters erneuerten Mengen verdünnter Salpetersäure so lange digerirt, bis nur noch 1/6 übrig ist, zeigt er sich völlig von Arsen befreit. WITTSTOCK. — Dampft man die Lösung eines solchen Phosphors in verdünnter Salpetersäure ab, so trübt sie sich bei einer gewissen Concentration, unter vollständiger Ausscheidung des Arsens in Gestalt eines schwarzen Pulvers, durch die vorhandene phosphorige Säure und den bei ihrem Erhitzen entwickelten Phosphorwasserstoff reducirt. BÄRWALD, WITTSTOCK. S. auch DULK (*Berl. Jahrb.* 34, 1, 247), WACKENRODER (*J. pr. Chem.* 2, 340), LIEBIG (*Ann. Pharm.* 11, 260).

Mancher Phosphor ist in geschmolzenem Zustande gelb, wird aber beim Erkalten, besonders beim schnellen, schwarz. Durch Kochen mit Weingeist kann man ihm

diese Eigenschaft nehmen; Phosphor, mit Phosphorsäure geschmolzen, erhält sie im Gegentheil. Bonz (*Crell Ann.* 1788, 1, 392). Vgl. S. 00.

Der übrigens reine Phosphor ist meistens durch etwas beigemengten amorphen Phosphor gelblich oder röthlich gefärbt. Um ihn hiervon zu befreien, und farblos zu erhalten, dienen folgende Mittel:

1. Man digerirt ihn längere Zeit unter öfterem Schütteln mit sehr verdünnter Salpetersäure in einem Kolben mit Gasentwicklungsrohr, das in Wasser leitet. Der amorphe Phosphor verwandelt sich schneller in phosphorige oder Phosphorsäure, als der gewöhnliche. — Wässriges Chlor wirkt ähnlich.

2. Man erhitzt den Phosphor in wässrigem Kali oder Ammoniak, und dann in Weingeist.

3. Man erhitzt ihn in einer Auflösung von Kalihydrat in 75-proc. Weingeist, wodurch er schon in einigen Minuten in eine wasserhelle Flüssigkeit verwandelt wird. Dieser Phosphor erstarrt unter der Kalilösung bei gewönlicher Temperatur erst nach mehreren Wochen, schnell bei — 2,5°, worauf er seinen gewöhnlichen Schmelzpunkt zeigt. Gießt man ihn auf Fließpapier, so erstarrt er, sobald die anhängende Lauge ins Papier gedrungen ist, besonders schnell beim Berühren mit einem Eisendraht. Gießt man die Kalilösung von ihm ab, und überschüttet ihn schnell mit möglichst kaltem Wasser, so erstarrt er plötzlich zu einer schneeweißen, leicht zu zerbröckelnden Masse von krystallischem Gefüge. Bei langsamerem Abkühlen durch Wasser erstarrt er zu einer weißen Masse von Wachsconsistenz. Wird dieser weiße Phosphor mit wässrigem Kali stark erhitzt, nach 3 Minuten von der Lauge befreit und mehrmals mit recht kaltem Wasser übergossen, so erhält man ihn bald wasserhell, bald nur durchscheinend. R. Böttger (*Schw.* 67, 141).

4) Man fügt zu 1 Th. Schwefelkohlenstoff, welcher sich unter 80-proc. Weingeist befindet, 10 Th. Phosphor, welcher sich löst, während sich der amorphe Phosphor nebst der weißen Kruste auf die Oberfläche der Lösung begeben. Hierauf fügt man ungefähr 11 Th. wässriges Kali hinzu und erhitzt ungefähr 8 Minuten, bis die weiße und rothe Substanz gelöst sind, und sich der Schwefelkohlenstoff in xanthons. Kali verwandelt hat. Nach dem Erkalten gießt man die alkalische Flüssigkeit ab, wäscht den Phosphor wiederholt mit kaltem Wasser, erhitzt ihn unter Weingeist, der ein wenig Kali hält, um allen Schwefelkohlenstoff zu entfernen (Gehalt an Schwefelkohlenstoff macht ihn bröcklich und selbst breiartig), und wäscht ihn mit kaltem Wasser. Bei raschem Abkühlen erscheint der so gereinigte Phosphor schneeweiß, bei langsamem wasserhell. R. Böttger (*Schw.* 68, 141; *J. pr. Chem.* 12, 361).

5. Man schmilzt den Phosphor in einer concentrirten Lösung von zweifach chroms. Kali und Schwefelsäure und schüttelt bis er sich in kleine Kügelchen zertheilt, die in der Ruhe sich wieder vereinigen. Der so behandelte Phosphor bleibt gewöhnlich nach dem Abkühlen flüssig, erstarrt aber sogleich, wenn man ihn mit einem festen Körper berührt. Wöhler (*Ann. Pharm.* 45, 249).

Der Phosphor wird in mit Wasser gefüllten Gefäßen im Dunkeln aufbewahrt.

Um den Phosphor zu *granuliren*, schüttelt man ihn im geschmolzenen Zustande mit einer warmen Flüssigkeit bis zum Erstarren. Hierzu eignet sich nach Casaseca (*J. Pharm.* 16, 202) Weingeist von 36° B. besser als Wasser. Nach Böttger (dessen *Beiträge* 1, 65; 2, 127) wird der Phosphor durch frischen Menschenharn am feinsten granulirt, welcher diese Eigenschaft dem Gehalt an Harnstoff verdankt, daher man reinlicher statt des Harns die wässrige Lösung von künstlichem Harnstoff anwenden kann. Er füllt einen hohen, 1 Zoll weiten Cylinder zur Hälfte mit einer solchen Flüssigkeit, erhitzt sie bis zum Schmelzen des eingetragenen Phosphors, vertheilt diesen 2 Minuten lang mittelst eines Quirles, der durch die Oeffnung des Holzdeckels geht, und füllt dann unter fortwährendem Quirlen den übrigen Raum des Cylinders mit kaltem Wasser an. Das Phosphorpulver setzt sich in der Ruhe, und wird nach dem Abgießen der Flüssigkeit mit Wasser gewaschen. — Die Harnstofflösung wirkt nur durch ihr spec. Gew. und kann durch Lösung von Salzen, Zucker u. s. w. ersetzt werden. Blondlot (*J. Pharm.* [4] 1, 73; *J. B.* 1865, 126). — Sie wirkt hauptsächlich durch Gasbildung in Folge von Zersetzung des Harnstoffs durch Ozon oder Wasserstoffhyperoxyd. Die Wirksamkeit der Flüssigkeiten ist bedingt durch ihre chemische Natur, ihre Dichte, ihre Schleimigkeit oder durch Gasbildung; anwendbar sind außer den obigen: Holzgeist, verdünntes Aceton, Ammoniakflüssigkeit, Lösungen von Gummi, Dextrin, Leim, verdünnter Kleister, wässriges kohlens. Ammoniak, Flüssig-

keiten, in denen schwache Gasentwicklung stattfindet, z. B. kohlensäurehaltiges Wasser. Feine Zertheilung gelingt nur mit reinem und wasserhellem Phosphor. Schiff (*Ann. Pharm.* 118, 88; *J. B.* 1861, 110. — *Ann. Pharm. Suppl.* 4, 37; *J. B.* 1865, 127).

2. *Amorpher Phosphor.* — a. Durch den Einfluß des Lichts. Gewöhnlicher Phosphor wird durch weißes Licht oder durch die brechbaren Strahlen des Spectrums geröthet. — Die Umwandlung in amorphen Phosphor, welche man früher als Oxydbildung betrachtete und daher, wenn sie im luftleeren Raume oder in sauerstofffreien Gasen erfolgte, durch Zersetzung anhängender Feuchtigkeit zu erklären suchte, findet auch bei gänzlicher Abwesenheit von Feuchtigkeit in der Torricelli'schen Leere und in völlig sauerstofffreien Gasen statt, selbst im zerstreuten Licht und bei einer Temperatur von — 14°, auch wenn das Licht durch eine Wasserschicht gegangen war. Die Umwandlung findet nicht durch die ganze Masse statt, sondern es scheiden sich einzelne rothe Theilchen ab. Auch feuchter Phosphor bildet dabei keinen Phosphorwasserstoff. Schrötter. — Im luftleeren Raum und in sauerstofffreien Gasen verdampft der Phosphor zuerst und legt sich dann an die durchsichtigen Gefäßwandungen als braunrother Körper an. — In Stickoxydgas überzieht der Phosphor sich nicht roth, sondern weiß; in Schwefelkohlenstoff und in Schwefelphosphor wird der Phosphor nicht geröthet. Das Licht der Schwefelflamme und des indischen Weißfeuers röthet den Phosphor nicht. Böckmann. A. Vogel. — Auch der in Schwefelkohlenstoff gelöste Phosphor wird im Sonnenlichte in amorphen Phosphor verwandelt. Corenwinder. — Das durch eine Linse concentrirte Sonnenlicht erzeugt in einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff an seiner Eintrittsstelle einen gelben Fleck von amorphem Phosphor, der später rothbraun wird. Das aus der Flüssigkeit austretende Licht enthält noch fast alle leuchtenden Strahlen; nur in der Nähe der Frauenhofer'schen Linie H sind dieselben merklich geschwächt; auch die weniger brechbaren ultravioletten Strahlen sind nicht ganz, die brechbareren jenseit der Linie N im chemischen Spectrum aber sind vollständig verschwunden. Lallemand (*Compt. rend.* 70, 182). — Berzelius hatte den durch Licht gerötheten Phosphor schon früher als eine besondere Modification betrachtet.

b. Durch Wärme. — *α.* Man erhitzt gewöhnlichen Phosphor in einer sauerstofffreien Atmosphäre (z. B. in Luft, aus welcher durch Verbrennen von wenig Phosphor der Sauerstoff entfernt ist) bei gewöhnlichem Druck 48 bis 60 Stunden lang auf 240 bis 250°. Es setzt sich eine feste Schicht amorphen Phosphors am Boden ab, während die obere Schicht gewöhnlichen Phosphor mit amorphem gemengt enthält. Man schmilzt die letztere durch Einschütten von Wasser von 50 bis 60° Wärme, gießt sie ab und zieht aus der unteren Schicht, nachdem man sie nöthigenfalls unter Wasser zerrieben hat, den noch beigemengten gewöhnlichen Phosphor durch Digeriren und Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff aus, wobei man das Filter bis zur völligen Entfernung des gewöhnlichen Phosphors stets mit Flüssigkeit gefüllt halten muß, da sonst der beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs in fein zertheiltem Zustande zurückbleibende Phosphor sich leicht an der Luft entzündet. Statt des Auswaschens mit Schwefelkohlenstoff kann man auch die nur einmal damit ausgezogene Masse mit Kalilauge von 1,3 spec. Gewicht kochen und sie zuerst mit salpetersäurehaltigem, darauf mit reinem Wasser waschen. Die Umwandlung des Phosphors durch Hitze beginnt langsam schon bei 215°. Im luftverdünnten Raum wird sie verlangsamt und findet bei einem Druck unter 393 Mm. im Dunkeln überhaupt nicht mehr statt, weil der Siedepunct unter die zur Umwandlung erforderliche Temperatur gesunken ist (s. S. 106). Gleichzeitige Einwirkung des Lichts unterstützt die Wirkung der Wärme, so daß die Umwandlung in niedrigerer Temperatur als im Dunkeln, so wie

bei Erwärmung im Licht rascher als durch das Licht allein stattfindet. Erhitzt man den Phosphor 8 Tage lang bis nahe an 260°, so erhält man zusammenhängende dunkelbraune Massen von amorphem Phosphor, denen nur sehr wenig gewöhnlicher Phosphor beigemengt ist. SCHRÖTTER. Bei 260° erfolgt nach SCHRÖTTER bereits Rückbildung von gewöhnlichem Phosphor, nach HITTORF erfolgt bei dieser keine, und selbst in erheblich höherer Temperatur nur geringe Rückbildung, daher HITTORF den amorphen Phosphor durch Erhitzen von gewöhnlichem Phosphor in geschlossenen Gefäßen auf Temperaturen über 300° bereitet. Die Umwandlung findet in wenigen Minuten statt: man erhält eine harte, braunrothe, durch die Dampfblasen poröse Masse amorphen, neben einer geringen Menge aus dem Dampfe verdichteten farblosen Phosphors. Es können eiserne statt gläserne Gefäße angewandt werden, da Eisen erst in Glühhitze von Phosphor angegriffen wird. HITTORF.

Um den amorphen Phosphor von beigemengtem gewöhnlichen zu trennen, übergießt man am besten die Masse mit etwas Schwefelkohlenstoff und setzt Chlorcalciumlösung von 38 bis 40° Baumé (1,349 bis 1,384 spec. Gew.) hinzu. Die Lösung des farblosen Phosphors in Schwefelkohlenstoff schwimmt oben auf, der rothe amorphe bleibt am Boden. Nöthigenfalls wiederholt man die Behandlung mit Schwefelkohlenstoff, nachdem man die erste Lösung abgegossen hat. NICKLÈS (*Compt. rend.* 42, 646; *J. B.* 1856, 280). [Nach NICKLÈS soll die Sonderung dadurch bewirkt werden, daß das spec. Gewicht der Lösung größer als das des gewöhnlichen, geringer als das des amorphen Phosphors ist, wozu jedoch eine Chlorcalciumlösung von etwa 1,84 spec. Gew. oder 66° Baumé erforderlich wäre, die sich bei der zulässigen Temperatur nicht herstellen läßt.]

c. Beim Durchschlagen elektrischer Funken durch im leeren Raum geschmolzenen Phosphor bildet sich amorpher Phosphor. GROVE (*Chem. Soc. J.* [2] 1, 263; *J. B.* 1863, 57). — Durch elektrische Entladungen in luftleeren, mit Phosphordampf erfüllten Geißler'schen Röhren wird amorpher Phosphor gebildet, der als fest anliegender, bei hinreichender Dünne die Farbe und den Glanz des Goldes zeigender Ueberzug an den Wänden der Röhre sich absetzt. GEISSLER. HITTORF. — Man erwärmt die Röhre am besten auf 255° (im Dampf siedender Benzoesäure). Da bei dieser Temperatur der rothe Phosphor keine merkliche Dampfspannung besitzt, so entleert sich die Röhre nach längerer Dauer der Entladungen fast vollständig. Elektrische Spannung ohne leuchtende Funkenentladung bewirkt keine Veränderung. Das Licht hat keinen Antheil an derselben; denn durch eine Linse concentrirtes Sonnenlicht bewirkt keine Umwandlung des Phosphordampfes; diese findet dagegen auch an den Stellen statt, die man gegen die Einwirkung des elektrischen Lichts schützt. Die Umwandlung wird ausschließlich durch die bei den Entladungen stattfindende Erhitzung des Phosphordampfes bewirkt. Man erreicht sie eben so wohl, wenn man zwischen die Platindräthe der Röhre einen in der Mitte verdünnten Kohlencylinder einschaltet und diesen durch einen elektrischen Strom an der dünnen Stelle zu bei Tage sichtbarer Rothgluth erhitzt; bei nur im Dunkeln sichtbaren Glühen entsteht kein amorpher Phosphor. Auch wenn man Dampf von gewöhnlichem Phosphor im Wasserstoffstrom durch ein zur Hälfte weißglühendes, zur Hälfte auf der Temperatur des siedenden Quecksilbers erhaltenes Porzellanrohr streichen läßt, setzt er sich in letzterem Theile zu einer Kruste rothen Phosphors ab, während er

sich in einem weiter angefügten Glasrohr als farbloser Phosphor verdichtet. In einer Phosphor enthaltenden Glasröhre, die, mit Sand umgeben, in einem Tiegel zur höchsten Temperatur erhitzt wurde, welche das strengflüssige Glas ertragen konnte und die mit demselben erkaltete, hatte sich dagegen nur eine Spur amorphen Phosphors gebildet. HITTORF. [Vielleicht hielt das Rohr nicht mehr Phosphor, als durch die Hitze in Dampf verwandelt werden konnte.]

d. Durch Einwirkung von Jod. *α.* Erhitzt man geschmolzenen Phosphor mit wenig Jod, so färbt die Masse sich bei 100° tief roth, scheidet bei 120 bis 130° ein rothes Pulver aus, wird bei 160° fest und explodirt bei 200°, wobei aller Phosphor in die amorphe Modification übergeführt ist. 1 At. Jod kann 400 At. Phosphor umwandeln. Bringt man das Jod in den vorher bei geeigneter Temperatur geschmolzenen Phosphor, so findet die Umwandlung rasch unter beträchtlicher Wärmeentwicklung statt. Wahrscheinlich bildet sich zuerst Zweifach-Jodphosphor, in welchem der Phosphor in der rothen Modification enthalten ist; dieser zersetzt sich unter Ausscheidung eines Theils dieses Phosphors und Bildung eines höheren Jodides, welches sich wiederum mit neuem Phosphor verbindet, sich dann wieder zersetzt und so allmählich den ganzen Phosphor umwandelt; die allmähliche Umwandlung läßt sich bei Anwendung einer langen Glasröhre verfolgen. Das entstandene Gemenge von Jodphosphor und amorphem Phosphor läßt sich fast unverändert destilliren unter Bildung nur einer Spur gewöhnlichen Phosphors, entweder weil überhaupt keine Umwandlung des amorphen Phosphors stattfindet, oder weil der gebildete gewöhnliche Phosphor durch den Jodphosphor sogleich wieder in amorphen umgewandelt wird. BRODIE (*Chem. Soc. Qu. J.* 5, 289; *J. B.* 1852, 329). — HITTORF bezweifelt die Richtigkeit von BRODIE's Erklärung der allmählichen Umwandlung durch Jod. Läßt man in den offenen Schenkel eines auf 200° erwärmten, mit gewöhnlichem Phosphor gefüllten heberbarometerförmigen Rohrs etwas Jod einfallen, so erstarrt der darin enthaltene Phosphor sogleich zu rothem Phosphor, während der des geschlossenen unverändert flüssig bleibt, weil der specifisch schwerere Jodphosphor nicht in demselben aufsteigen kann; fände Bildung und Zersetzung zweier Jodverbindungen statt, so müßten diese Seiner Ansicht nach auch in den aufwärts gerichteten Schenkel sich fortpflanzen. Erwärmt man Jod und Phosphor zusammen wenig über 100°, so bildet sich nur Zweifach-Jodphosphor, welcher sich im geschmolzenen Phosphor löst, keine oder äußerst langsame Veränderung bewirkend; die Erstarrung bei 160° tritt unter starker Wärmeentwicklung ein. HITTORF. — *β.* Man setzt zu einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff etwas Jod, läßt freiwillig verdampfen, zersetzt den Rückstand mit Wasser und zieht den noch darin enthaltenen gewöhnlichen Phosphor mit Schwefelkohlenstoff aus. CORENWINDER (*Ann. Chim. Phys.* [3] 30, 242; *J. B.* 1850, 270). — Zweifach-Jodphosphor zerfällt mit Wasser nach der Gleichung $3PJ^2 + 3H^2O = 6HJ + P^2O^3 + P$ in Jodwasserstoff, phosphorige Säure und orangegelbe Flocken von amorphem Phosphor, die, vollständig ausgewaschen, beim Erhitzen ohne zu schmelzen zusammensintern und die Farbe des rothen Phosphors annehmen. HITTORF. — Nach RÜDORFF entsteht dabei nicht amorpher Phosphor, sondern Wasserstoffphosphor (S. unten). — *γ.* Beim Erhitzen einer Lösung von Jod und viel überschüssigem Phosphor in Schwefelkohlenstoff auf 100° im geschlossenen Gefäße bildet sich ein Niederschlag von Jodphosphor und amorphem Phosphor. BRODIE. — *δ.* Bei der Darstellung von Jodäthyl aus Weingeist, Phosphor und Jod (sowie bei vielen ähnlichen Processen) bildet sich ein rother pulveriger Rückstand von amorphem Phosphor, den E. KOPP (*Compt. rend.* 18, 871) schon 1844, mehrere Jahre vor SCHRÖTTER's Untersuchung, als Phosphor in der rothen Modification bezeichnet hatte, welcher bei der Destillation wieder

gewöhnlichen Phosphor gebe, den Er aber nicht rein dargestellt hatte, da Er bei der Destillation außer Phosphor auch 7 Proc. Phosphorsäure erhielt.

e. Selen bewirkt in ähnlicher Weise wie Jod die Umwandlung des farblosen Phosphors in rothen schon unterhalb 200°. HITTORF.

f. BLONDLOT (*J. Pharm.* [4] 9, 9; *Bull. soc. chim.* [2] 11, 350) betrachtet die durch Einwirkung von Kali, Natron und Ammoniak auf Phosphor entstehenden Producte als amorphen Phosphor. Mit Kali- oder Natronlauge in ein Rohr eingeschlossener Phosphor bedeckt sich mit einer gelben pulverigen Schicht. Mit Ammoniak wird er bald schwarz, brüchig und zerfällt selbst zu Pulver. Die Einwirkung geht schon im Dunkeln vor sich, wird aber durch das Licht befördert. Das schwarze Pulver behält unter Wasser seine Farbe, wird aber an der Luft unter Entwicklung einer Spur Ammoniak gelb und zeigt, bis auf die Farbe, alle Eigenschaften des amorphen Phosphors. Durch Erwärmen nimmt es auch die Farbe desselben an. — Nach COMMAILLE bildet Ammoniak mit Phosphor Wasserstoffphosphor P^3H, s. unten. — Früher (*Compt. rend.* 67, 1250) hatte auch BLONDLOT einen Gehalt an Wasserstoffphosphor in dem gelben Körper vermuthet.

3. *Krystallisirter metallischer Phosphor.* — a. Erhitzt man in einer luftleeren Glasröhre amorphen Phosphor auf 530° (im Dampfe von Fünffach-Schwefelphosphor), während man die andere Hälfte der Röhre auf 358° erhält. so verdichtet sich dort der Dampf zur zusammenhängenden, harten, braunrothen Kruste von amorphem Phosphor; erhitzt man diese Hälfte aber auf 447° (im Dampf siedenden Schwefels), so bilden sich außerdem auch rothe Höcker und Warzen, die aus mikroskopischen nadelförmigen Krystallen zusammengesetzt sind. HITTORF. — b. Man füllt eine schwer schmelzbare, weite, an einem Ende zugeschmolzene, am anderen Ende verengte Glasröhre unter beständigem Einleiten von Kohlensäure zu 1/4 mit gewöhnlichem Phosphor, zu 3/4 mit Bleistücken, entfernt durch die Luftpumpe Gas und anhängendes Wasser, schmilzt zu und schließt das Glasrohr in ein weiteres Eisenrohr ein unter Ausfüllung des Zwischenraums mit eingestampfter gebrannter Magnesia, worauf man unter allmählicher Steigerung der Hitze 8 bis 10 Stunden lang auf mäßige Rothgluth erhitzt und dabei in der ersten Zeit von Stunde zu Stunde das Rohr dreht, um Sublimation des Phosphors an einen Punct zu verhindern, in den letzten Stunden aber es in derselben Lage läßt. Am besten verwendet man Blei, welches schon zu einer Operation gedient hat, wodurch es schwerer schmelzbar geworden ist, so daß es in nicht zu starker Glühhitze nicht schmilzt, sondern nur erweicht und daher eine größere Oberfläche bietet. Das Blei löst den Phosphor und läßt ihn an seiner Oberfläche auskrystallisiren, hält aber auch Krystalle eingeschlossen, die man durch Lösen des Bleis in Salpetersäure von 1,1 spec. Gew. gewinnen kann, welche dasselbe leichter angreift als den Phosphor. Man wäscht die abgesetzten Krystalle und kocht sie mit concentrirter Salzsäure, welche sie nicht angreift, sondern nur anhängendes Bleioxyd und Blei entfernt. Völlig frei von Blei sind letztere Krystalle nicht zu erhalten. HITTORF. — c. Durch 8-stündiges Erhitzen auf 447° nimmt amorpher Phosphor, ohne eine Spur von Krystallisation zu zeigen, Farbe und spec. Gew. des krystallisirten metallischen Phosphors an. HITTORF.

' *Eigenschaften.* 1. *Gewöhnlicher Phosphor.* — *Nichtmetallischer Phosphor.* HITTORF. — Farblos, nach langsamem Erstarren durchsichtig, nach raschem trübe, fettglänzend. Krystallisirt in regulären Oktaedern und in Rhombendodekaedern. Größere Massen von Phosphor, nach dem Schmelzen erstarrend, liefern erbsengroße Dodekaeder und Oktaeder. TRAUTWEIN, BUCHNER (*Kastn. Arch.* 10, 127 u. 504; *Repert.* 25, 481). Aus der Auflösung in flüchtigen Oelen schießt der Phosphor in Oktaedern an, PELLETIER, und aus der in Schwefelphosphor in Dodekaedern, MITSCHERLICH (*Ann. Chim. Phys.* 24, 270). Rasch erkalteter Phosphor ist glasartig, wird aber mit der Zeit von außen her weiß und undurchsichtig. Sehr schöne, farblos durchsichtige, gegen polarisirtes Licht wie Krystalle des regulären Systems sich verhaltende kleine Krystalle sublimiren bei schwachem Erwärmen von Phosphor im luftleeren oder mit indifferenter Gasart gefüllten Rohre. MITSCHERLICH (*Berl. Akad. Ber.* 1855, 409; *J. B.* 1855, 300). — Sublimirt langsam schon bei 40°. Durch mehrtägiges Eintauchen des untern Theils eines Phosphor enthaltenen zugeschmolzenen Kolbens [nach vorgängiger Absorption des darin enthaltenen Sauerstoffs] in ein Wasserbad dieser Temperatur erhält man bei Lichtabschluß farblose, diamantglänzende, kubische, im Lichte ohne Verlust der Durchsichtigkeit rubinroth sich färbende Krystalle. BLONDLOT (*Compt. rend.* 63, 397; *J. B.* 1866, 113). — Spec. Gew. 1,826 bis 1,840, das des geschmolzenen 1,88 [?] bei 45°, SCHRÖTTER, 1,826 bei 10°, das des geschmolzenen bei 44° = 1,743. H. KOPP (*Ann. Pharm.* 93, 129; *J. B.* 1855, 42), des festen bei 35° = 1,823, des bei 35° flüssig gebliebenen 1,763, GLADSTONE u. DALE (*Phil. Mag.* [4] 18, 30; *J. B.* 1859, 73), 1,896, BÖCKMANN, 2,0332, FOURCROY, 2,089 bei 17° (des durch weingeistiges Kali, S. 96, gereinigten). BÖTTGER. — In der Kälte spröde, bei gewöhnlicher Temperatur von Wachsconsistenz. — Wird bei 34,33° spröde und leicht zu pulvern und schmilzt bei 44,5°, J. DAVY (*N. Ed. Phil. J.* 6, 130); er kühlt sich nach dem Schmelzen auf 37,5° ab, bis er in der Ruhe erstarrt, wobei seine Temperatur wieder auf 45° steigt, PELLETIER, schmilzt bei 46,25° und erstarrt bei 40°, wobei sich seine Temperatur wieder auf 46,25° erhöht, HEINRICH, schmilzt bei 44,2°, DESAINS (*Compt. rend.* 23, 149), PERSON (*Ann. Chim. Phys.* [3] 21, 295), bei 44,3°, SCHRÖTTER, bei 44°. H. KOPP. — Erscheint im geschmolzenen Zustande als ein wasserhelles Oel. — Der geschmolzene Phosphor bleibt in der Ruhe oft weit unter seinem Schmelzpuncte flüssig (I, 2, 96), oft selbst noch bei + 4°, worauf die Berührung mit einem festen Körper, besonders mit Phosphor, die Erstarrung bewirkt. BELLANI (*Giorn. di fisica* 1813; *N. Quart. J.* 2, 469). H. ROSE (*Pogg.* 32, 469). Besonders bleibt der mit wässrigem oder weingeistigem Kali gekochte Phosphor Tage lang flüssig und gesteht dann beim Schütteln. — Auch GROTTHUSS (*N. Gehl.* 9, 228) erhielt den Phosphor beim Erhitzen mit weingeistigem Kali als ein Oel, welches beim Erkalten nicht erstarrte, und welches, mit Wasser erhitzt, Phosphorwasserstoffgas entwickelte, ohne daß sich im Wasser Phosphorsäure gezeigt hätte, daher er vermuthete, dasselbe sei ein Wasserstoffphosphor. Phosphor in Schwefelkohlenstoff gelöst, hatte unter einer vier Linien hohen Schicht Wasser 9 Monate in einem mit einer Glasplatte bedeckten Gefäße gestanden. Der Schwefelkohlenstoff war vollständig verdunstet, der Phosphor aber flüssig geblieben. Darauf 4 Monate lang dem Sonnenlichte ausgesetzt, war er noch flüssig und nur an der Oberfläche mit einem krystallischen Pulver bedeckt. Hierauf zum Sieden erhitzt und nochmals 4 Wochen dem Sonnenlicht ausgesetzt, blieb er unverändert. Selbst unter Wasser einer Temperatur von — 15 ausgesetzt, blieb er unter dem Eise flüssig. KALLHOFERT (*Jahrb. pr. Pharm.* 21, 254). — Mehrfach destillirter Phosphor blieb 36 Tage lang flüssig, wurde nicht durch Abkühlen auf — 5° fest, auch nicht durch Erschütterung, sondern erst durch Einwirkung von zerstreutem Licht bei erfolgendem Rothwerden. SCHRÖTTER. — Unter Wasser geschmolzener Phosphor bleibt bis 32° flüssig und erstarrt nicht durch Berührung mit einem festen Körper von gleicher Temperatur, auch nicht mit amorphem Phosphor, sogleich aber durch Berührung mit festem gewöhnlichem Phosphor oder durch Reiben fester

Körper aneinander innerhalb seiner Masse. Gernez (*Compt. rend.* 63, 217; *J. B.* 1866, 29). — Der Phosphor siedet bei 290°, Pelletier (*Ann. Chim.* 4, 3), bei 288°, Dalton, bei 260°, Mitscherlich, bei 250°, Heinrich, und verwandelt sich in farblosen Dampf. Spec. Gew. des Dampfes 4,42, Dumas, 4,58, Mitscherlich, 4,35 bei 500°, 4,50 bei 1040° ermittelt, Deville u. Troost (*Compt. rend.* 56, 891; *J. B.* 1863, 17), berechnet: 4,29. — Spannkraft des Dampfes bei verschiedenen Temperaturen s. unten (I, 2, 106). — Der Phosphor verdampft noch weit unter seinem Siedpuncte, nicht blos beim Kochen mit Wasser, so daß die erzeugten Wasserdämpfe leuchten, sondern schon bei gewöhnlicher Temperatur in kleiner Menge im luftleeren und im lufterfüllten Raume. — Der feste und flüssige Phosphor leitet nicht die Elektricität. Faraday. — Nach Knox (*Phil. Mag. J.* 16, 188) leitet der geschmolzene den Strom einer 60-paarigen Batterie von 5 Q. Zoll. — Der Phosphor riecht an der Luft knoblauchartig, schmeckt in gelöstem Zustande scharf und widerlich und wirkt als heftiges scharfes Gift. — Schönbein (*Pogg.* 75, 377; *J. B.* 1847 u. 1848, 337) nimmt an, daß der Geruch des Phosphors von Ozon und phosphoriger Säure herrühre, welche er an der Luft bildet, während der Phosphordampf selbst geruchlos sei. — Der Phosphor ist höchst brennbar; er oxydirt sich an der Luft oder in Sauerstoff langsam schon in niederer Temperatur; über Leuchten und Nebelbildung, die dabei stattfinden s. bei phosphoriger Säure (S. 111 ff.) — Er reducirt verschiedene Metalle, wie Kupfer, Silber, Blei aus ihren Lösungen, zugleich etwas Phosphormetall bildend. Wöhler, Wicke, Böttger. — Durch die S. 97 bis 100 angegebenen Einflüsse wandelt er sich in amorphen Phosphor um. — Es findet dabei eine bedeutende Wärmeentwicklung statt. Ein Thermometer, welches in 6 Gramm Phosphor eintauchte, die in einem verschlossenen Kölbchen durch ein Luftbad von 295° erhitzt wurden, stieg, nachdem die Temperatur des Phosphors 282° erreicht hatte, in wenigen Minuten auf 370° und würde noch höher gestiegen sein, wenn nicht der Verschluß undicht geworden wäre. Hittorf. Der Unterschied der bei der Oxydation gewöhnlichen und amorphen Phosphors durch unterchlorige Säure erzeugten Wärme ergiebt, daß bei der Umwandlung von 1 Atom gewöhnlichem Phosphor in amorphen 28246 Wärmeeinheiten entwickelt werden. Favre (*J. Pharm.* [3] 24. 241; *J. B.* 1853, 22).

Weißer Phosphor. Im Dunkeln unter Wasser aufbewahrter Phosphor behält seine Durchsichtigkeit, Gmelin, aber bei Aufbewahrung im Tages- oder Sonnenlichte bedeckt er sich allmählich mit einer erst gelbrothen, dann weißen, undurchsichtigen Haut von 1,515 spec. Gew. bei 15°, Pelouze, gleich Phosphor riechend und im Dunkeln an der Luft leuchtend, sich aber am Lichte schneller röthend als farbloser Phosphor. Dieser weiße Phosphor, über Vitriolöl getrocknet, behält sein früheres Ansehen, verwandelt sich aber unter 50° in durchsichtigen geschmolzenen Phosphor, und zwar ohne Wasser zu entwickeln, und überhaupt ohne Gewichtsverlust. Also ist der weiße Phosphor reiner Phosphor, nur von anderer Aggregation als der durchsichtige. H. Rose (*Pogg.* 27, 563). — Marchand (*J. pr. Chem.* 20, 506) fand, daß der über Vitriolöl getrocknete weiße Phosphor beim Schmelzen nur 0,4 bis 0,7 Proc. Wasser verliere. — Pelouze (*Ann. Chim. Phys.* 50, 83), welcher den weißen Phosphor ohne Vitriolöl trocknete, erhielt beim Schmelzen desselben einen 12 Proc. betragenden Wasserverlust, und hielt ihn daher für ein *Phosphorhydrat* [$=P^2,HO.$] — Mulder (*J. Pharm.* 23, 20; *J. pr. Chem.* 13, 383) betrachtet ihn als eine durch Zersetzung des Wassers entstandene Verbindung von Phosphoroxyd mit Phosphorwasserstoff, weil er sich in lufthaltendem Wasser röthe. Diese Röthung nahm Marchand nicht wahr, auch nicht beim Durchleiten von Sauerstoffgas durchs Wasser. — Weißer Phosphor ist chemisch unveränderter gewöhnlicher Phosphor, dessen Oberfläche durch im Wasser gelösten Sauerstoff corrodirt ist; im luftfreien Wasser entsteht die weiße Schicht nicht. Baudrimont (*Compt. rend.* 61, 857; *J. B.* 1865, 134).

Gelber Phosphor. Nach Napoli (*Compt. rend.* 25, 369; *J. B.* 1847 u. 1848, 337) rührt der gelbe, halbdurchsichtige Zustand, den der Phosphor beim Aufbewahren unter

Wasser annimmt, nicht von Verunreinigungen her, sondern ist dieser Zustand als besondere Modification des Phosphors zu betrachten.

Schwarzer Phosphor. Geschmolzener farbloser Phosphor wird durch rasches Abkühlen schwarz. Thénard. — Schrötter konnte auf diese Weise keine schwarze Färbung erhalten. — Blondlot (*Compt. rend.* 60, 830; *J. B.* 1865, 134) glaubte gefunden zu haben, daß jeder völlig reine, farblose Phosphor die schwarze Färbung zeige, wenn man ihn von dem gelb gewordenen Antheil dadurch befreit, daß man denselben durch Belichtung in rothen Phosphor umwandelt, und den nicht umgewandelten Phosphor davon abdestillirt. Die Schwärzung erfolge besser durch sehr langsames Erkalten unter vielem Wasser, als durch rasches Abkühlen nach dem Schmelzen, wobei die anfangs bei 44° farblos erstarrte Masse bei weiterem Abkühlen auf + 5 bis 6° plötzlich schwarz werde. Er betrachtete die schwarze Modification als die Grundform des Phosphors, zu welcher die farblose den Uebergang bilde. — Später berichtigte er dies dahin, daß nicht jeder Phosphor die Eigenschaft besitze, schwarz zu werden. Man ertheilt ihm dieselbe dadurch, daß man ihn mit einer Spur Quecksilber destillirt oder ihn damit unter Wasser auf 100° erhitzt. (Bei vorsichtigem Zusammenrühren des geschmolzenen Phosphors mit einem Quecksilberkügelchen erhebt sich ein Schaum auf demselben, der kein Gas entwickelt). Der schwarze Phosphor ist nicht homogen, sondern eine von vielen schwarzen Pünctchen durchzogene Masse. Durch Schmelzen wird er weiß und bei langsamem oder raschem Erstarren wieder schwarz, sobald nur die schwarze Substanz gehörig darin vertheilt ist. Die letztere, die immer nur in sehr geringer Menge vorhanden ist, bleibt beim Lösen in Schwefelkohlenstoff zurück. Sie ist zwar gewöhnlich quecksilberhaltig, aber nicht, wenn mehrfach destillirt wurde. Sie scheint flüchtiger zu sein als Phosphor, daher verschieden vom amorphen Phosphor. Beim Destilliren des schwarzen Phosphors ist der zuerst übergehende Antheil am dunkelsten; die letzten Tropfen sind weiß. Blondlot (*Compt. rend.* 70, 856).

2. *Amorpher Phosphor*, Schrötter; *amorpher metallischer Phosphor*, Hittorf. *Rother Phosphor.* — Vollkommen glanzloses, amorphes, scharlach- bis dunkelcarmoisinrothes, beim Erwärmen vorübergehend dunkelviolett werdendes Pulver, welches auf Papier gerieben einen mattbraunrothen Strich giebt. Durch Kochen mit Kalilauge wird der ungelöst bleibende Theil ohne weitere Veränderung dunkel chokoladebraun, fast schwarz. Die durch langes Erhitzen fast auf 260° erhaltenen zusammenhängenden Massen sind röthlichbraun, auf dem Bruche eisenschwarz, spröde, härter als Kalkspath (Härte = 3,5). Sie haben unvollkommenen Metallglanz, muschligen Bruch, geben rothen Strich von der Farbe des pulvrigen amorphen Phosphors und zeigen keine Spur von Krystallisation. Schrötter. — Spec. Gew. des Pulvers 1,964 bei 10°, Schrötter, 2,16, Hittorf, der zusammenhängenden Stücke, noch etwas gewöhnlichen Phosphor haltend, 2,089, reinerer 2,106 bei 17°, Schrötter, 2,19 (nach 3, a) bei 11°, Hittorf. — Der amorphe Phosphor ist in Rothgluth nicht schmelzbar, auch nicht unter starkem Druck; erhitzt man ihn in einem zugeschmolzenen luftleeren Glasrohre zum Glühen, so schmilzt der nicht verdampfende Theil nicht, sondern sintert nur zusammen. Hittorf. — Durch Destillation wird er in gewöhnlichen Phosphor umgewandelt; die Umwandlung beginnt bei 260°. Schrötter. Hier vermuthet Hittorf nicht Umwandlung, sondern Beimengung einer Spur gewöhnlichen Phosphors; die Umwandlung erfolgt erst durch Verdampfung; unterhalb 260° ist der amorphe Phosphor nicht flüchtig; von da ab bildet er Dämpfe von stetig wachsender Spannung; auch in höherer Temperatur, selbst bei 447°, geht die Verdampfung und Umwandlung sehr langsam vor sich; bei 255° bildete sich keine Spur gewöhnlichen Phosphors. Hittorf. — Die Umwandlung geht auch

bei Temperaturen über 290° nur sehr langsam vor sich; aus einem Gemenge von Dreifach-Schwefelphosphor (Siedepunct 410 bis 420°) mit amorphem Phosphor kann ersterer verflüchtigt werden, ohne daß eine merkliche Menge Phosphor destillirt. Beim Erhitzen auf 447° in einer Stickgasatmosphäre von verschiedener Dichte bildet sich aus gleichen Mengen amorphen Phosphors gleich viel gewöhnlicher, ob das Stickgas bei 0,05 bis 0,1 oder bei 0,9 bis 1 Atmosphäre Druck in das Gefäß eingeschlossen sei. Auch bei Anwendung so kleiner Mengen amorphen Phosphors, daß er bei der gegebenen Temperatur vollständig sich hätte in Dampf verwandeln können, bleibt ein Theil desselben unverändert. Die Umwandlung des rothen Phosphors in gewöhnlichen ist daher nicht der Verflüchtigung eines einzelnen Körpers vergleichbar, sondern eher der eines Gemisches mehrerer Körper von ungleicher Flüchtigkeit, deren jeder dabei seine eigene Dampfspannung behält. LEMOINE (*Bull. soc. chim.* [2] 8, 71; *J. B.* 1867. 138). — Das elektrische Leitungsvermögen des amorphen Phosphors ist groß gegen das des gewöhnlichen, gering gegen das der Metalle, HITTORF; es ist = 0,00000123 bei 20°, das des Silbers bei 0° = 100 gesetzt. MATTHIESSEN (*Pogg.* 103, 428; *J. B.* 1858, 108). — Der amorphe Phosphor ist geruch- und geschmacklos. — Er leuchtet nicht bei gewöhnlicher Temperatur, schwach beim Erhitzen nahe seiner Verbrennungstemperatur. SCHRÖTTER. — Er hält sich an der Luft Jahre lang unverändert. SCHRÖTTER; er oxydirt sich in fein zertheiltem Zustande bei Gegenwart von Feuchtigkeit langsam an der Luft, zur sauren Flüssigkeit zerfließend. PERSONNE (*Compt. rend.* 45, 113; *J. B.* 1857. 96), WILSON (*Pharm. J. Trans.* 17. 110; *J. B.* 1857, 97), dabei Ozongeruch zeigend, aber ohne zu leuchten, GROVES (*Pharm. J. Trans.* [2] 6, 643; *J. B.* 1865. 134). — Er entzündet sich nach SCHRÖTTER im Sauerstoffgase beim Erhitzen auf 260° und verbrennt vollständig erst bei 300°, nach HITTORF entzündet er sich im Sauerstoffgase noch nicht bei 255°. — Er fällt die Metalle aus ihren Lösungen nicht. SCHRÖTTER. — Er ist nicht giftig. DE VRIJ (*Pharm. J. Trans.* 10, 497; *J. B.* 1851, 313).

Mit Schwefel verbindet er sich nicht bei dessen Schmelzpunct, sondern erst bei etwa 230°. — Kaltes Vitriolöl wirkt nicht ein; nahezu siedendes löst ihn unter Entwicklung von schwefliger Säure. — Mit Chlor verbindet er sich bei gewöhnlicher Temperatur ohne Lichterscheinung zu Dreifach-, dann zu Fünffach-Chlorphosphor; er entzündet sich darin beim Erhitzen und verlischt wieder, wenn die Erhitzung aufhört. SCHRÖTTER. — Fein zertheilter amorpher Phosphor entzündet sich in Chlor schon bei gewöhnlicher Temperatur und verbrennt sogleich zu Fünffach-Chlorphosphor, ohne vorher Dreifach-Chlorphosphor zu bilden. PERSONNE. — In Chlorwasser löst er sich leichter als gewöhnlicher Phosphor, weil er mehr Berührungspuncte bietet. — Mit Brom verbindet er sich bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhafter Feuererscheinung. — Jod wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, bildet beim Erwärmen ohne Feuererscheinung Zweifach- und Dreifach-Jodphosphor. — Salpetersäure oxydirt ihn leichter als gewöhnlichen Phosphor.. SCHRÖTTER. — Ammoniak wirkt nicht auf ihn ein. FLÜCKIGER (*Pharm. Vierteljahrsschr.* 12. 321; *J. B.* 1863, 171). — Kalium und Natrium erfordern zur Vereinigung mit ihm eine höhere Temperatur als mit gewöhnlichem Phosphor. — Kochende Kalilauge löst ihn unter Entwicklung von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas und färbt ihn vorher chocoladebraun, fast schwarz. — Bei mäßigem Zusammenreiben mit chlors. Kali bewirkt er heftige Verpuffung und Lichterscheinung; beim Erhitzen damit erfolgt weit weniger heftige Verpuffung erst beim Schmelzpuncte des

Salzes; unter Wasser, auf chlors. Kali liegend, wird er auf Zusatz von Vitriolöl unter heftiger Einwirkung, aber ohne Feuererscheinung, gelöst. — Salpeter wirkt beim Zusammenreiben nicht ein; beim Erwärmen bewirkt er ruhiges Abbrennen. — Wässrige Chromsäure wirkt selbst beim Kochen nicht ein; ebensowenig wässriges oder mit Schwefelsäure versetztes zweifach-chroms. Kali. Beim Zusammenreiben oder Erhitzen der trocknen Substanzen bewirkt Chromsäure heftige Verpuffung, chroms. Kali ruhiges Verbrennen. Kocht man mit amorphem gemengten gewöhnlichen Phosphor mit chroms. Kali und verdünnter Schwefelsäure, so wird der Phosphor wasserhell, während die grünliche Flüssigkeit durch sehr fein zertheilten, leicht durchs Filter gehenden, scharlachrothen amorphen Phosphor getrübt ist; es wird dabei vorzugsweise letzterer oxydirt, wohl wegen der leichteren Benetzung durch die Flüssigkeit. — Manganhyperoxyd und Kupferoxyd bewirken beim Zusammenreiben keine, Bleioxyd, Mennige, Quecksilberoxyd, Silberoxyd ruhige Entzündung; beim Erwärmen bewirken alle ruhige Verbrennung. Bleihyperoxyd bewirkt beim Zusammenreiben schwache, beim Erwärmen heftige Verpuffung. — Amorpher Phosphor ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Weingeist, Aether, Steinöl, Dreifach-Chlorphosphor; er ist, unter Umwandlung in gewöhnlichen Phosphor, wenig löslich in siedendem Terpentinöl und anderen Flüssigkeiten von hohem Siedepunct. — Er verhält sich demnach im Ganzen weit indifferenter als gewöhnlicher Phosphor, besitzt weit geringere Fähigkeit, sich unter Lichtentwicklung mit anderen Körpern zu verbinden und ist ohne Aenderung seines Zustandes nicht löslich in Lösungsmitteln. Schrötter.

3. *Krystallisirter metallischer Phosphor.* — Der bei der Darstellungsweise 3. b an der Oberfläche des Bleis ausgeschiedene bildet schöne, stark metallglänzende, schwarze Krystallblätter, oft mehrere Linien lang und dann wie Tulpenblätter gebogen, häufig quergestreift, aus aneinander gelagerten schmalen prismatischen Krystallen bestehend; immer sehr dünn; die dünneren Blätter lassen gelbrothes Licht durch; die dünnsten sind roth, nicht schwarz. Die durch Auflösen des Bleis aus dem Innern desselben erhaltenen Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als Rhomboeder von nahezu rechtem Winkel, wahrscheinlich mit Arsen, Antimon, Wismuth isomorph. — Spec. Gew. der ersteren Krystalle = 2,34 bei 15,5°, das der letzteren nach Abrechnung des geringen Bleigehalts eben so. — Elektrisches Leitungsvermögen wahrscheinlich etwas größer als das des amorphen Phosphors. — Durch Erhitzen geht er ebenfalls in farblosen gewöhnlichen Phosphor über. Er ist noch schwerer flüchtig als der amorphe Phosphor; beim Erhitzen im luftleeren Rohr auf 324° bildeten sich im kaltgehaltenen Theil des Rohres noch keine Tröpfchen von farblosem Phosphor; bei 358° entstanden dieselben. Hittorf.

Dampfspannungen der verschiedenen Arten des Phosphors nach Hittorf.

	230°.	358°.	447°.	530°.
Gewöhnlicher Phosphor, labil	—	über 4195 Mm.	über 5520 Mm.	—
Gewöhnlicher Phosphor, stabil (Schrötter	514 Mm.)	1696 Mm.	2504 Mm.	8044 Mm.
Amorpher metallischer Phosphor	0 Mm.	31,5 Mm.	1636 Mm.	6139 Mm.
Krystall. metallischer Phosphor	0 Mm.	unbestimmbar	928 Mm.	4130 Mm.

Dampfspannungen des gewöhnlichen Phosphors nach Schrötter.

Temperatur.	Spannung.	Temp.	Spannung.	Temp.	Spannung.	Temp.	Spannung.
165°	120 Mm.	180°	204 Mm.	209°	339 Mm.	226°	393 Mm.
170°	173 Mm.	200°	266 Mm.	219°	359 Mm.	230°	514 Mm.

Hittorf ermittelte die Spannungen durch Erhitzen gewogener Mengen Phosphors im luftleeren Rohr von bekanntem Inhalt und Bestimmung des beim Erkalten verdichteten Dampfes, der als gewöhnlicher Phosphor erhalten wird, unter der Annahme, daß der Dampf dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze folge, und bestätigte die Resultate mittelst eines Manometers, das geschmolzenes Wismuth enthielt, welches Metall sich nicht mit dem Phosphordampf chemisch verbindet, ihn jedoch in geringer Menge löst. — Der gewöhnliche Phosphor befolgt beim Verdampfen in höherer Temperatur anfangs wahrscheinlich dasselbe Gesetz, welches für die Dampfbildung unterhalb der Umwandlungstemperatur von 220° gilt; die zuerst angenommene Dichte und Spannkraft des Dampfes ist jedoch [wohl in Folge der allmählichen Umwandlung des flüssigen Phosphors in amorphen] unbeständig und vermindert sich fortwährend unter Absatz von rothem Phosphor, bis sie auf das stabile Maximum gesunken ist; letzteres ist immer bedeutend größer als das des aus den metallischen Modificationen erhaltenen Dampfes. Dies Verhalten ist nicht durch die Annahme zu erklären, daß die verschiedenen Modificationen auch in Dampfform als solche bestehen; der Phosphordampf ist immer Dampf von gewöhnlichem Phosphor; denn der bei 447° aus amorphem Phosphor entwickelte Dampf, dessen Dichte geringer ist, als dem stabilen Maximum des bei 358° aus gewöhnlichem Phosphor gebildeten Dampfes entspricht, läßt sich auf 358° abkühlen, ohne sich theilweise zu condensiren. Auch findet man, wenn man krystallisirten metallischen Phosphor zusammen mit einer zur Herstellung des stabilen Spannungsmaximums bei 447° nahezu ausreichenden Menge gewöhnlichen Phosphors im luftleeren Rohre auf 447° erhitzt, nach dem Erkalten des Rohres, daß, bei unveränderter Menge beider Phosphorarten, die metallischen Krystalle ihr ursprüngliches Aussehen bewahrt, also keine Verdampfung erlitten haben. Die Gegenwart der metallischen Modificationen ändert also nicht das stabile Maximum der Dichte und Spannung des Dampfes aus gewöhnlichem Phosphor. Um dampfförmigen Phosphor in die metallische Modification überzuführen, ist mindestens die Temperatur des im Tageslichte sichtbaren Glühens erforderlich, s. Darstellungsweise 2, S. 98; daher ist es z. B. nicht möglich, wie man nach dem Verhältniß der Spannungsmaxima der Dämpfe aus farblosem und rothem Phosphor vermuthen könnte, den in einem luftleeren Rohre bei 255° erzeugten Dampf aus farblosem Phosphor durch Erhitzen eines Theils des Rohres auf 358° in demselben als rothen Phosphor zu verdichten. Hittorf. [Die bei geringeren Hitzegraden stattfindende Entstehung von amorphem Phosphor aus Dampf, dessen Spannung das der Temperatur entsprechende Maximum überschreitet, erfolgt wohl erst nach der Condensation, so daß nicht dampfförmiger, sondern flüssiger Phosphor umgewandelt wird.]

Der Phosphor verursacht beim Einbringen in eine Flamme grüne Färbung des inneren Kegels derselben. — Leitet man Wasserstoff über Phosphor, bringt man Phosphor, unterphosphorige Säure, phosphorige Säure oder deren Salze in den Wasserstoffentwicklungsapparat, so brennt das Gas mit smaragdgrüner Flamme, welche bei hinlänglichem Phosphorgehalt an hineingehaltenes kaltes Porzellan gelbrothe Flecken absetzt. Dusart (*Compt. rend.* 43, 1126; *J. B.* 1856, 724). Weingeist, Aether, lösliche thierische Stoffe verhindern die Reaction. Blondlot (*Compt. rend.* 52, 1197; *J. B.* 1861. 82). Das Spectrum der phosphorhaltigen Wasserstoffflamme zeigt zwei sehr helle grüne Linien (auf einem der leuchtenden Hülle angehörigen continuirlichen Spectrum, E. Mulder), deren eine mit einer Linie des Bariumspectrums zusammenfällt. Christofle u. Beilstein (*Compt. rend.* 56, 399; *J. B.* 1863. 11). — Zwischen beiden zeigt sich noch eine schwache grüne und außerdem noch eine schwache blaue Linie. Aether und Weingeist bringen die grüne Flammenfärbung und zugleich die Spectrallinien zum Verschwinden. E. Mulder (*J. pr. Chem.* 91, 111; *J. B.* 1864, 109).

Der Phosphor kann dreiwerthig, fünfwerthig und vielleicht auch einwerthig wirken. — Atomgewicht = 31. — 10 Bestimmungen der aus amorphem Phosphor erhaltenen Phosphorsäure ergaben das Atomgewicht zwischen 30,9358 und 31,0600, im Mittel zu 31,0274. Schrötter. — Aus den Mengen Chlorsilber, welche 5 durch fractionirte Destillation zwischen 76 und 78° erhaltene Abtheilungen Dreifachchlorphosphor bei der Zersetzung durch Wasser und Silberlösung gaben, berechnete Dumas (*Ann. Chim. Phys.* [3] 55, 129; *J. B.* 1859, 1) die Zahlen 31,00 bis 31,09, im Mittel 31,05. — Jacquelain hatte aus einander widersprechenden Bestimmungen der bei Zersetzung von Dreifachchlorphosphor erhaltenen Mengen von Salzsäure und Phosphorsäure als wahrscheinlichste Atomgewichtszahl 29,83 ableiten zu können geglaubt. — Pelouze (*Compt. rend.* 20, 1053) fand durch Zersetzung von Dreifachchlorphosphor die Zahl 32,024. — Berzelius (*Gilb.* 53, 393) erhielt durch Fällung neutraler Lösungen von Gold mittelst Phosphor die Zahlen 31,166 und 31,176, von Silber 31,6, welche letztere Er als die richtigere betrachtete; früher hatte Er durch die Analyse von phosphors. Blei und Baryt 31,9 gefunden. — Noch ältere Untersuchungen hatten folgende Atomgewichtszahlen ergeben: 28 Lavoisier, 26,2 H. Davy, 24,5, später 32,9 Thompson, 35 V. Rose.

Verbindungen des Phosphors.

Phosphor und Wasser.

Der Phosphor ist in sehr kleiner Menge in Wasser löslich. — Unter Wasser dem Lichte dargeboten, schwächer und langsamer auch im Dunkeln, ertheilt er dem Wasser eigenthümlichen Geruch und die Eigenschaft, salpeters. Quecksilberoxydul oder Silberoxyd dunkel zu fällen. Philipps (*Ann. Phil.* 21, 470). — Das Wasser erhält vom Phosphor Geschmack, giftige Wirkung und die Eigenschaft, beim Mischen mit heißem Wasser zu leuchten. Murray (*Ann. Phil.* 16, 230). Es leuchtet beim Schütteln, oft auch ohne dieses, Berzelius (*Lehrb.* 1, 222), beim Einleiten von Luft, auch nach dem Filtriren, W. Müller (*Deutsche Gesellsch. Ber.* 3, 84), aber verliert die Leuchtkraft und die Fähigkeit Quecksilberoxydul und Silbersalz zu fällen beim Aussetzen an die Luft.

Phosphor und Sauerstoff.

A. Phosphoroxyd?

Rothe Phosphorsubstanz. Die früher als Phosphoroxyd betrachteten Substanzen sind amorpher Phosphor in verschiedenen Graden der Reinheit und Zertheilung. Schrötter. — Die durch unvollständiges Verbrennen von Phosphor in Sauerstoffgas unter Wasser, A. Vogel, Pelouze, Böttger, durch unvollständiges Verbrennen von Phosphor, der in dünner Schicht über einer Porcellanschale oder in einer Glaskugel ausgebreitet ist, an der Luft, Le Verrier, oder mittelst salpeters. Ammoniaks, Marchand (*J. pr. Chem.* 13, 442), durch Kochen von Phosphor mit wässriger Ueberjodsäure oder Jodsäure, oder mit einem Gemisch von überjods. Natron und verdünnter Salpetersäure, oder jods. Natron und verdünnter Schwefelsäure, Benckieser (*Ann. Pharm.* 17, 258), bereiteten angeblichen Phosphoroxyde waren ohne Zweifel durch Säuren des Phosphors verunreinigter amorpher Phosphor. Von dem nach unten folgender Methode bereiteten Oxyde gab Le Verrier mehrere Eigenschaften an, die dem amorphen Phosphor nicht zukommen. Er erklärt es indessen für identisch mit dem gelben oder rothen Absatze, welchen eine nach mehrstündiger Einwirkung der Luft in einen Kolben eingeschmolzene Lösung von Phosphor in Dreifach-Chlorphosphor, die im Dunkeln völlig unverändert bleibt, unter dem Einfluß des Lichtes giebt, so wie im Wesentlichen auch mit dem durch unvollständige Verbrennung erhaltenen Oxyde; somit ist anzunehmen, daß sein Phosphoroxyd ebenfalls unreiner amorpher Phosphor war.

Darstellung des Phosphoroxyds. In einem Glaskolben von 1 Liter Inhalt, dessen Hals 0,1 Meter lang und 0,025 M. weit ist, bringt man wenig Dreifach-Chlorphosphor, dann so viel mit Papier getrocknete Phosphorstücke von 0,5 Gramm Ge-

wicht, daß eine 0,02 Meter hohe Schicht entsteht, dann noch so viel Dreifach-Chlor-Phosphor, daß der Phosphor ein wenig damit bedeckt ist. Nach 24-stündigem Aussetzen an die Luft hat sich an der Oberfläche wegen reichlichern Zutritts von Sauerstoff eine dicke weiße Kruste von phosphatischer Säure gebildet, und unten, über dem Phosphor, befindet sich eine gelbe Schicht von *phosphorsaurem Phosphoroxyd*, dessen Menge nach weitern 24 Stunden das Maximum erreicht hat. Man gießt jetzt den Chlorphosphor, der wieder zu demselben Zweck verwendet werden kann, ab, trennt die Phosphorstücke, welchen das phosphors. Phosphoroxyd anhängt, von einander und trägt sie einzeln in kaltes Wasser, so daß keine Erhitzung eintritt, durch welche das phosphors. Oxyd zersetzt werden würde. Dieses bildet mit dem Wasser eine gelbe Lösung, welche vom Phosphor abgegossen und auf 80° erwärmt wird. Hierbei zerfällt es in gelöst bleibende Phosphorsäure und in niederfallende gelbe Flocken von *Phosphoroxydhydrat*, welches auf dem Filter schnell mit warmem Wasser gewaschen, noch feucht vom Filter in eine Porcellanschale gespült und im Vacuum über Vitriolöl getrocknet wird, wobei es auch sein Hydratwasser verliert. — Verfährt man eben so, nur daß man statt des Chlorphosphors völlig wasserfreien Aether anwendet (bei wasserhaltigem entsteht bloß phosphatische Säure), so erhält man ein gelbes Hydrat, dann unter der Luftpumpe eine trockne pomeranzengelbe Verbindung von 90,3 Phosphoroxyd mit 9,7 organischer Materie. Diese Verbindung wird durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt, löst sich in Salpetersäure ohne Rückstand, und giebt sowohl beim Erhitzen für sich, wie beim Entflammen an der Luft einen kohlehaltigen Rückstand. Le Verrier.

Eigenschaften. Gelbes Pulver, schwerer als Wasser und, so lange es nicht trocken ist, geruchlos und geschmacklos. — Durch 10-stündiges Erhitzen auf 30° erhält man es von lebhaft rother Farbe. Es ist dann nicht mehr mit Alkalien verbindbar. — Zusammensetzung im Mittel mehrerer Analysen, deren einzelne Resultate nicht mitgetheilt sind, = 88,64 Proc. P und 11,36 Proc. O. Le Verrier. — Pelouze hatte für das durch unvollständige Verbrennung erhaltene Oxyd die Zusammensetzung 85,5 P und 14,5 O gefunden.

Zersetzungen. 1. Das Oxyd, bei abgehaltener Luft etwas über den Siedpunkt des Quecksilbers erhitzt, zersetzt sich rasch in verdampfenden Phosphor und zurückbleibende farblose Phosphorsäure. Le Verrier ($5P^4O = P^2O^5 + 18P$). — 2. Es läßt sich in trockner Luft bis zu 300° erhitzen, ohne sich zu zersetzen und entflammt sich erst bei derselben Temperatur, bei welcher der Phosphor, auch bei abgehaltener Luft, zu verdampfen anfängt. Le Verrier. — Es oxydirt sich an der feuchten Luft mit schwachem Geruch nach Phosphorwasserstoffgas. Le Verrier. — Es entflammt sich rasch im trocknen oder feuchten Chlorgase, unter Bildung von Phosphorsäure und Chlorphosphor. Le Verrier. — 5. Mit wässrigen Alkalien zerfällt es bald in fast reines Phosphorwasserstoffgas und in phosphors. Alkali. Beträgt das Alkali weniger, als zur Sättigung der Phosphorsäure, die sich bilden könnte, nöthig ist, so bleibt ein Theil Oxyd unzersetzt. Barytwasser und Kalkwasser zersetzen das Oxyd langsamer, weil es durch das entstehende unlösliche phosphors. Salz bedeckt wird. Le Verrier. — Salzsäuregas wirkt auch in der Hitze nicht ein.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Phosphoroxydhydrat.* Seine Darstellung ist bei der des Phosphoroxyds angegeben. Es bildet sich ferner bei der Zersetzung des Einfach-Schwefelphosphors mit Wasser. Berzelius. — Die voluminöse gelbe Masse läßt sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur nicht trocknen, ohne das Hydratwasser zu verlieren, daher dessen Bestimmung unsicher ist. Nach einem Versuche hält es 79,5 (1 At.) Phosphoroxyd auf 20,5 (2 At.) Wasser. Möglichst gut gewaschen, röthet das Hydrat schwach Lackmus. Es ändert sich kaum beim Kochen mit Wasser; erst nach 48-stündigem Kochen verliert das Hydrat einen Theil seines Wassers und die Flüssigkeit wird ein wenig sauer. Unter Wasser der Sonne dargeboten, zersetzt es sich ziemlich schnell in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoffgas. Es löst sich sehr wenig in Wasser und ertheilt diesem die Eigenschaft Kupfersalze zu schwärzen. Le Verrier.

b. Mit Salzbasen. Das Phosphoroxyd, wofern es nicht durch starke Erhitzung roth geworden ist, schwärzt sich schnell in Ammoniakgas und in wässrigen Alkalien, durch Aufnehmen derselben, und färbt sich mit Säuren wieder gelb. Diese schwarzen Verbindungen lösen sich ein wenig in Wasser, so daß das Filtrat die K[illegible]

schwärzt; aber bei Gegenwart von Wasser zersetzen sie sich bald nach der unter 5 angegebenen Weise. Le Verrier.

Das Phosphoroxyd löst sich nicht in Dreifach-Chlorphosphor, Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen. Le Verrier.

Phosphorsaures Phosphoroxyd. — Man behandelt die bei Darstellung des Phosphoroxyds erhaltene gelbe Schicht von phosphors. Phosphoroxyd zunächst mit Aether, um ihr den größten Theil der anhängenden freien Säuren zu entziehen, dann mit absolutem Weingeist, welcher Phosphorsäure, phosphorige Säure und wenig Phosphor neben phosphors. Phosphoroxyd löst, fällt aus der Flüssigkeit das letztere durch Zusatz von Aether, wäscht mit Aether, reinigt durch nochmaliges Lösen in Weingeist und Fällen mit Aether und trocknet im Vacuum über Vitriolöl.

Pomeranzengelb, leicht zu pulvern, geruchlos, von sehr schwachem Geschmack. — Ist ungefähr $4P^4O,3P^2O^5$. — Zerfällt bald von selbst in Phosphorsäure und Phosphoroxyd. — Löst sich, frisch bereitet, völlig in Wasser; die Lösung setzt in einigen Stunden, bei 80° sogleich, gelbes Oxydhydrat ab. — Die nicht zersetzte wässrige Lösung bräunt sich stark mit Kali, in der Kälte ohne Fällung; in der Wärme läßt sie Phosphoroxyd in Verbindung mit etwas Kali fallen. — Weingeist löst das frisch bereitete phosphors. Phosphoroxyd vollständig mit gelber Farbe. Le Verrier.

B. Unterphosphorige Säure. $H^3PO^2 = H.O.POH^2$.

Hypophosphorige Säure. — Ein Anhydrid der unterphosphorigen Säure ist nicht bekannt.

Bildung. 1. Beim Zersetzen des Phosphorbariums, -Strontiums oder -Calciums durch Wasser. Dulong. — 2. Beim schwachen Erhitzen des Phosphors mit Kalkhydrat oder beim Kochen desselben mit Kalkmilch, Barytwasser, wässrigem oder weingeistigem Kali. Bei wässrigem Kali ist viel, bei weingeistigem ist wenig phosphors. Kali dem unterphosphorigsauren beigemischt. H. Rose. — 3. Beim Kochen von Schwefelbariumlösung mit Phosphor bis zum Aufhören der Gasentwicklung. Wurtz. — 4. Beim Einleiten von Phosphorwasserstoffgas in die wässrigen Lösungen der Alkalien oder Erdalkalien, besonders der ersteren. A. Winkler (*Pogg.* 111, 443; *J. B.* 1860, 75). — 5. Durch langsame Zuführung von Sauerstoff zu flüssigem Phosphorwasserstoff PH^2. Wurtz. — 6. Durch Erhitzen von Phosphor mit syrupdicker Phosphorsäure auf 200°. Oppenheim (*Bull. soc. chim.* [2] 1, 163; *J. B.* 1864, 140).

Darstellung. 1. Man zersetzt Phosphorbarium durch Wasser, filtrirt die hierbei gebildete Auflösung des unterphosphorigs. Baryts vom ungelöst bleibenden phosphors. Baryt ab, schlägt aus dem Filtrat durch im richtigen Verhältniß zugefügte Schwefelsäure den Baryt nieder, und dampft die nochmals filtrirte Flüssigkeit bis zur Syrupdicke ab. Dulong. — 2. Man kocht Phosphor mit Barytwasser, bis er verschwunden ist, und die Dämpfe nicht mehr nach Knoblauch riechen, fällt aus dem Filtrat den Baryt durch etwas überschüssige Schwefelsäure, filtrirt, schüttelt das Filtrat in der Kälte und nicht zu lange mit überschüssigem Bleioxyd, filtrirt vom schwefels. Bleioxyd ab, fällt aus der Flüssigkeit, welche basisch-unterphosphorigs. Bleioxyd hält, das Blei durch Schwefelwasserstoffgas, und dampft das Filtrat ab. Bei zu wenig Bleioxyd, so wie beim Erhitzen der Flüssigkeit wird Bleioxyd reducirt; bei zu langem Zusammenstellen mit demselben entsteht ein unlösliches basisches Salz. H. Rose. — Zähe, nicht krystallisirende, sehr saure Flüssigkeit. Dulong.

			Dulong.
P	31	46,97	43,4
3 H	3	4,55	
2 O	32	28,48	
$H.O\,POH^2$	66	100,00	

[1 Aequiv. unterphosphorige Säure 3HO,PO = 66.]

Zersetzungen. Zerfällt beim Erhitzen vollständig in nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas und zurückbleibende Phosphorsäure. $4H^3PO^2 = 2PH^3 + P^2O^5 + 3H^2O$. Dabei bildet sich nicht, wie DULONG angab, Phosphordampf. H. ROSE. — Oxydirt sich an der Luft zu phosphoriger Säure. RAMMELSBERG (*Deutsche Ges. Ber.* 1, 185). — Durch Wasserstoff im Entstehungszustande wird sie in Phosphorwasserstoff übergeführt. — Bei mäßigem Erwärmen mit Vitriolöl oxydirt sie sich unter Ausscheidung von Schwefel und Entwicklung von schwefliger Säure zu Phosphorsäure. WURTZ. — Sie wird durch Chlor in wässriger Lösung, DULONG, und durch Salpetersäure, H. ROSE, zu Phosphorsäure oxydirt. — Sie entzieht leicht reducirbaren Metalloxyden ihren Sauerstoff. DULONG. ROSE. — Mit Bleihyperoxyd bildet sie unter heftiger Wärmeentwicklung phosphorigsaures Bleioxyd. $PbO^2 + H^3PO^2 = Pb.O^2.POH + H^2O$. WURTZ. — Löst sich in Wasser zur dünnen farblosen Flüssigkeit, welche aus den Lösungen des Goldes und des Silbers die Metalle niederschlägt, DULONG, und aus Quecksilbersublimatlösung, je nach dem Verhältniß, Kalomel oder Metall. H. ROSE. — Sie fällt aus Kupfervitriollösung Kupferwasserstoff oder, wenn die Lösung über den Zersetzungspunct des letzteren erwärmt ist, unter Wasserstoffentwicklung metallisches Kupfer. WURTZ. — Durch übermangans. Kali wird sie nur unvollständig zu Phosphorsäure oxydirt. PÉAN DE SAINT-GILLES (*Ann. Chim. Phys.* [3] 55, 374; *J. B.* 1858, 583).

Mit den Salzbasen bildet sie die *unterphosphorigsauren Salze.* — *Darstellung.* 1. Man löst die Basen in der wässrigen Säure. DULONG. — 2. Man kocht Phosphor mit weingeistigem Kali. — 3. Man kocht Phosphor mit wässrigem Baryt, Strontian oder Kalk und filtrirt vom zugleich gebildeten phosphors. Salze ab. — 4. Man fällt das nach 2 bereitete Kalksalz durch kohlens. oder schwefels. Ammoniak, Kali oder Natron, dampft zur Trockne ab, und zieht das unterphosphorigs. Salz durch Weingeist aus. — 5. Man kocht das in Wasser gelöste Kalksalz mit einem unlöslichen oxals. Salze, wie Magnesia oder Manganoxydul. Mehrere andere oxals. Salze zersetzen den unterphosphorigs. Kalk nicht vollständig. H. ROSE. — 6. Man kocht Schwefelbariumlösung mit Phosphor, bis die Gasentwicklung aufhört, entfernt einen kleinen Ueberschuß von Schwefelbarium durch kohlens. Bleioxyd, einen größeren durch Zusatz von kleinen Mengen Schwefelsäure zum heißen Filtrat, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht und neutralisirt einen etwaigen Ueberschuß der Säure durch kohlens. Baryt. Aus dem erhaltenen unterphosphorigs. Baryt stellt man durch Zersetzung mit den schwefels. Salzen anderer Metalle die unterphosphorigs. Salze derselben dar. WURTZ. — 7. Man zersetzt die eingedampfte Lösung des nach 2 erhaltenen unterphosphorigs. Kalks durch schwefels. Natron, filtrirt, dampft zur Trockne und zieht mit Weingeist aus, welcher nur das unterphosphorigs. Natron aufnimmt. Weingeistige Lösung von essigs. Kalk fällt aus dieser Lösung das reine Kalksalz. BERLANDT (*Arch. Pharm.* 122, 237; *J. B.* 1865, 135). — Nur ein Wasserstoffatom der unterphosphorigen Säure ist durch Metalle vertretbar; die Salze enthalten daher stets die Elemente eines Atoms Wasser auf je 1 At. Phosphor; es gehören also 2 At. Wasserstoff zum Radical der Säure. WURTZ. — Nach H. ROSE enthalten die Salze auf 2 At. [hypothetisch trocknes] Salz 3 At. Wasser, das möglichst entwässerte Barytsalz wäre danach z. B.

$2BaP^2O^2, 3H^2O$. — Unterphosphorigs. Kalk verliert bei 300° nicht an Gewicht, in stärkerer Hitze entwickelt er neben etwas Wasser Wasserstoff und Phosphorwasserstoff. WURTZ. — Die Salze zerfallen beim Erhitzen in Wasserstoff und pyrophosphors. Salz. DULONG. H. ROSE. Ein Theil des Phosphorwasserstoffgases wird in Wasserstoffgas und Phosphor zersetzt, um so mehr, je stärkere Hitze einwirkt, daher mehr bei raschem, starkem Erhitzen, als bei behutsamem, und mehr gegen das Ende der Operation, wo fast reines Wasserstoffgas auftritt, als im Anfange. Das Bleisalz liefert von allen Salzen am meisten unzersetztes Phosphorwasserstoffgas. Das Kobalt- und das Nickelsalz zersetzen beim Erhitzen etwas mehr Wasser, entwickeln daher ein phosphorärmeres Gasgemenge, und lassen ein Salz, welches etwas mehr Phosphorsäure enthält. Der nach dem Glühen der unterphosphorigs. Salze bleibende Rückstand hält etwas Phosphoroxyd [amorphen Phosphor], welches ihm, wenn das phosphors. Salz an und für sich weiß ist, eine rothe (in der Glühhitze weiße) und wenn es gefärbt ist, eine schwarze Farbe ertheilt. H. ROSE. — Die trocknen unterphosphorigs. Salze halten sich an der Luft; aber die in Wasser gelösten oxydiren sich beim Kochen an der Luft und verwandeln sich in einfach-phosphorigs. Salze: $M.O.POH^2 + O = M.O.POH.OH$. WURTZ. — Bei abgehaltener Luft gekocht, bleiben sie unverändert, wenn kein Alkali vorwaltet; aber in Wasser gelöste unterphosphorigs. Alkalien, die Ueberschuß von Alkali enthalten, zersetzen sich beim Kochen in Wasserstoffgas und zurückbleibendes phosphorigs. Alkali, um so rascher, je stärker das Alkali, je mehr es vorwaltet und je concentrirter die Lösung. WURTZ. In einer weingeistigen Lösung erfolgt die Zersetzung schwieriger. H. ROSE. Mit Bleiessig versetzte Lösungen erleiden dieselbe Zersetzung langsam schon bei gewöhnlicher Sommertemperatur. WURTZ. DULONG glaubte beim Kochen an der Luft, H. ROSE bei Luftabschluß phosphors. Salz erhalten zu haben. — Die wässrige Lösung unterphosphorigs. Salze fällt bei großer Concentration und höherer Temperatur aus Kupferoxydsalzen metallisches Kupfer. Sie fällt, mit Salzsäure versetzt, aus überschüssigem Quecksilberchlorid Kalomel, aus nicht überschüssigem metallisches Quecksilber; sie giebt mit salpeters. Silberoxyd einen weißen Niederschlag, der sich bald, beim Erhitzen noch schneller, bräunt und in schwarzes metallisches Silber verwandelt; sie fällt aus Chlorgold das Metall. H. ROSE (*Analyt. Chem.* 1, 274). Alle unterphosphorigs. Salze lösen sich in Wasser, mehrere auch in Weingeist, und sie zerfließen zum Theil an der Luft. DULONG. Ihre Lösung fällt nicht Baryt- oder Kalkwasser.

C. Phosphorige Säure.

1. Wasserfreie phosphorige Säure. $P^2O^3 = PO.O.PO$.

Phosphorigsäureanhydrid, unvollkommene Phosphorsäure.

Bildung. 1. Beim unvollkommenen Verbrennen des Phosphors. a. Der Phosphor befindet sich bei höherer Temperatur in einer kleinen Menge sich sparsam erneuernder oder in sehr verdünnter Luft.

b. Er ist bei gewöhnlicher Temperatur der Luft oder dem Sauerstoffgase dargeboten. *Langsame Verbrennung des Phosphors.* Dieselbe ist mit sehr schwacher Wärme- und nur im Dunkeln bemerkbarer Lichtentwicklung und Bildung weißer, nach Knoblauch riechender, im Dunkeln leuchtender Nebel verknüpft. Die sich hierbei bildende phosphorige Säure verdichtet sich mit der Feuchtigkeit der Luft zu einer tropfbaren Flüssigkeit, und verwandelt sich

durch weitere Aufnahme von Sauerstoff in ein Gemisch von phosphoriger und Phosphorsäure.

Der Phosphor zeigt die langsame Verbrennung in der Luft, wenn sie sich unter gewöhnlichem Drucke befindet, über + 7°. Er leuchtet um so lebhafter, je verdünnter die Luft ist; das Licht nimmt selbst im Vacuum der Luftpumpe nicht ab. Läßt man dann plötzlich Luft hinzu, so verlischt er. J. DAVY. — In zusammengepreßter Luft leuchtet der Phosphor erst bei höherer Temperatur, HELLWIG: er leuchtet nicht in vierfach zusammengepreßter Luft. J. DAVY. — In Sauerstoffgas unter gewöhnlichem Druck zeigt der Phosphor die langsame Verbrennung erst über 27°. (Er verhielt sich in, zu verschiedenen Zeiten aus chlorsaurem Kali bereitetem Sauerstoffgas verschieden: bei 16—27° leuchtete er bald gar nicht, bald schwächer, als in Luft, bald sehr glänzend, in Blitzen, unter einer bis zum Schmelzen gehenden Wärmeentwicklung, aber ohne rasche Entzündung. J. DAVY.) — Bei einer Temperatur, bei welcher er nicht leuchtet, verdampft er im Sauerstoffgase unverändert, und veranlaßt dann beim Zulassen von Stickgas oder Wasserstoffgas ein Leuchten. — Hat man Stickgas, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure oder Salzsäuregas durch Zusammenstellen mit Phosphor mit dessen Dampf beladen, so erfolgt Leuchten, wenn man Sauerstoffgas hinzulässt. BERTHOLLET, J. DAVY. — In Sauerstoffgas, welches sich unter 1½-fachem Luftdrucke befindet, leuchtet der Phosphor nicht, bis er zum Schmelzen erhitzt ist, wo er sich entflammt, J. DAVY; umgekehrt leuchtet er in durch die Luftpumpe verdünntem Sauerstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur. SCHWEIGGER, J. DAVY. — Je verdünnter also das Sauerstoffgas ist, es sei durch verminderten äußern Druck, oder durch Vermengung mit andern Gasen, wie Stickgas, bei um so niedrigerer Temperatur zeigt der Phosphor die langsame Verbrennung. SCHWEIGGER (*Schw.* 40, 16).

Nach THÉNARD hört die langsame Verbrennung in 1 Stunde auf, wenn Luft oder Sauerstoffgas trocken ist, weil die gebildete Säure als feste Rinde den Phosphor umhüllt, und so die Berührung zwischen diesem und dem Sauerstoffgas hindert: bei Gegenwart von Wasser wird dieses begierig von der Säure angezogen, dieselbe zerfließt und die Verbrennung geht fort. Nach J. DAVY dagegen brennt der Phosphor auch in über Vitriolöl völlig getrockneter Luft eben so lebhaft, wie in feuchter, bis aller Sauerstoff verzehrt ist. — Nach meinen Versuchen raucht der Phosphor zwar nicht mehr in durch Vitriolöl getrockneter Luft, leuchtet aber noch sehr schwach im Dunkeln. GMELIN.

Das Leuchten des Phosphors in der Luft wird nicht gehemmt, wenn dieser das Gas oder der Dampf von Schwefel, Salzsäure, Ammoniak, oder Essigsäure beigemengt ist. J. DAVY, GRAHAM. Der Phosphor leuchtet noch in salzsaurem oder kohlensaurem Gas, welches nur eine Spur Luft hält. Dagegen wird das Leuchten gehemmt durch Phosphorwasserstoffgas, Schwefelwasserstoff, Schwefligsäuregas, Schwefelkohlenstoffdampf, Joddampf (durch diesen nach J. DAVY, nicht nach GRAHAM), Bromdampf, Chlorgas, Stickoxydulgas, Untersalpetersäuredampf, Sumpfgas, ölbildendes Gas oder den Dampf von Aether, Weingeist, Steinöl, Terpentinöl, Eupion, Kreosot und andern flüchtigen Oelen. J. DAVY, GRAHAM, VOGEL. Mehrere dieser Stoffe, aber nicht alle, bilden Verbindungen mit Phosphor, die zur langsamen Verbrennung minder geneigt sind.

Der Phosphor leuchtet bei 21° nicht in Luft, welche 1/1000 Maß schwer entzündliches Phosphorwasserstoffgas beigemengt enthält. GRAHAM. — Bei 10° reicht weniger als 1/12 Maß schwefligsaures Gas hin, um das Leuchten des Phosphors in der Luft zu hindern, aber bei 18° leuchtet er wieder und schmilzt. VOGEL. [Durch Bildung von Schwefelphosphor?] — Weniger als ein Tropfen Schwefelkohlenstoff ist hinreichend, um das Leuchten des Phosphors in 25 C. Zoll Luft bei 10° und selbst beim Schmelzpunct zu hemmen, und der Phosphor leuchtet jetzt nicht mehr in frischer Luft, wenn er nicht zuvor gewaschen und mit Fließpapier getrocknet wird. VOGEL. — 1/3 Maß Schwefelwasserstoff oder 1/25 M. Chlorgas, zu 1 Maß Luft gefügt, hindert das Leuchten des Phosphors in derselben. GRAHAM. — Bromdampf schwächt bei 10° nur das Leuchten des Phosphors in der Luft, hebt es aber nicht völlig auf; bei 18° schmilzt er in bromhaltiger Luft, ohne sich zu entflammen. Vom Chlorgas ist

bei 12,5° C. auf 100 Maß Luft wenigstens 8 M. Chlorgas nöthig, wenn das Leuchten aufhören soll. Ist 1 M. Luft mit 1/5 oder auch nur 1/6 Chlorgas gemengt, so schmilzt bei 8° der Phosphor darin, durch Bildung von Chlorphosphor, und erhitzt sich dabei bis zur Entflammung. VOGEL. — In einem Gemenge von Luft und Stickoxydulgas läßt sich der Phosphor über seinen Schmelzpunct erhitzen, ohne zu leuchten, und entflammt sich bei seinem Siedepuncte. In Luft, welche eine Spur Untersalpetersäure enthält, leuchtet der Phosphor nicht. — Sumpfgas erschwert zwar die langsame Verbrennung, hindert sie aber nicht völlig. — Schon 1/450 Maß ölbildendes Gas auf 1 M. Luft hebt das Leuchten bei 15° und gewöhnlichem Luftdruck auf, und 1/400 selbst bei 21°; in einem Gemenge von Luft und ölbildendem Gas läßt sich der Phosphor sogar auf 100° erhitzen, ohne zu verbrennen. Mit vermindertem äußern Druck nimmt die hemmende Kraft des ölbildenden Gases ab; der Phosphor leuchtet im Gemenge bei 21° eben noch, wenn es bei 0,5 Zoll engl. äußerm Druck auf 1 Maß ölbildendes Gas 1 M. Luft hält; bei 1,4 Zoll auf 1 M. ölbildendes Gas 2 M. Luft; bei 2,3 Zoll 4 M. Luft; bei 2,2 Z. 9 M. Luft; bei 5,0 Z. 19 M. Luft; bei 10,3 Zoll 29 M. Luft; bei 12,1 Zoll 39 M.; bei 16,5 Zoll 49 M.; bei 25,5 Z. 99 M.; bei 26,5 Z. 199 M. und bei 29,0 Zoll engl. 449 M. Luft, immer auf 1 M. ölbildendes Gas. GRAHAM. — Auch Steinkohlengas hindert das Leuchten, GRAHAM; auch Wasserstoffgas, aus Wasserdampf und glühender Eisenfeile bereitet, wegen beigemengten Oeldampfes, denn das mit Clavierdrath bereitete hemmt nicht. J. DAVY. — In mit Weingeistdampf beladener Luft leuchtet der Phosphor nicht bei 26,7°. GRAHAM. — Der Phosphor leuchtet bei 19° nicht in Luft, welcher beigemengt ist: 1/150 M. Aetherdampf oder 1/1820 M. Steinöldampf, oder 1/4444 M. Terpentinöldampf. In einem Gemenge von 3 M. Luft und 2 M. Aetherdampf zeigt der Phosphor erst bei 104,7° ein nur im Dunkeln bemerkbares, jedesmal bei 99° wieder aufhörendes Leuchten; erst bei 115,5° tritt rasche Verbrennung ein. In einem Gemenge von 111 M. Luft und 1 M. Steinöldampf fängt der Phosphor erst bei 67,7° zu leuchten an, und in einem Gemenge von 116 M. Luft und 1 M. Terpentinöldampf erst bei 83,5°. Aber der Steinöl- und der Terpentinöldampf verliert seine hemmende Kraft bei Verminderung des äußern Drucks sehr schnell. Auch der Dampf des sich aus dem Oelgase absetzenden Oels wirkt hemmend. GRAHAM. — Der Dampf von Eupion und noch mehr der von Kreosot, in kleiner Menge der Luft beigemengt, vermindert das Leuchten oder verhindert es ganz. VOGEL. — Der Campherdampf, der Luft beigemengt, wirkt nicht nach GRAHAM, aber nach J. DAVY hemmend. Vgl. BERTHOLLET (*J. Polytechn.* Cah. 3. p. 275); J. DAVY (*N. Ed. Phil. J.* 15, 48; *Schw.* 68, 384; *Ann. Pharm.* 9, 158); GRAHAM (*N. Quart. J. of Sc.* 6, 83; *Schw.* 57, 230; Ausz. *Pogg.* 17, 375); VOGEL jun. (*J. pr. Chem.* 19, 394). — Die Dämpfe von Theer, Pfeffermünz-, Terpentin-, Citronenöl, Aether, Benzin verlangsamen die Oxydation des Phosphors sehr. DESCHAMPS (*Compt. rend.* 52, 355; *J. B.* 1861, 110).

Nach BERZELIUS (*Lehrb.* 5. Aufl. 1, 195) und MARCHAND (*J. pr. Chem.* 50, 1; *J. B.* 1850, 260) beruht das Leuchten des Phosphors bei niederer Temperatur nicht immer auf Oxydation, sondern oft nur auf der Verdampfung und der dadurch bewirkten Molekularveränderung. Nach Letzterem leuchtet der Phosphor in allen Gasen und Dämpfen, die sich nicht chemisch mit ihm verbinden, erfordert aber dazu in manchen eine stärkere Erhitzung, mitunter bis zu seinem Siedepuncte. In trocknem Sauerstoff leuchtet er wegen Bildung einer Kruste von oxydirtem Phosphor nicht lange, beginnt aber wieder zu leuchten, wenn dieselbe durch vorsichtiges Schmelzen des Phosphors zerrissen wird. In Sauerstoff leuchtet der Phosphor noch bei — 12°, in Luft bei — 3° und zwar nicht in Folge von Oxydation, sondern von Verdampfung. MARCHAND. — Der Phosphor leuchtet nur in Folge von Oxydation, nie von bloßer Verdunstung, daher nicht in der Torricelli'schen Leere, nicht in völlig sauerstofffreien Gasen, unter der bis auf 1 Mm. Druck entleerten Glocke der Luftpumpe und in mit etwas Sauerstoff verunreinigten indifferenten Gasen nur so lange, bis der Sauerstoff verzehrt ist. SCHRÖTTER. — In sauerstofffreier Atmosphäre leuchtet der Phosphor nicht. E. MITSCHERLICH. — Der Phosphor leuchtet nur bei Gegenwart von Sauerstoff, in reinem Sauerstoffgase aber nicht oder nur wenig, weil sich eine Oxydschicht bildet. MEISSNER (*Nachr. d. Götting. Ges. d. Wissensch.* 1862, 213; *J. B.* 1862, 51). — Das Leuchten des Phosphors beruht wahrscheinlich auf Ozonbildung. Bei der langsamen Oxydation des Phosphors in feuchter Luft bilden sich neben Ozon und Säuren des Phosphors auch Wasserstoffhyperoxyd und salpetrigsaures Ammoniak. Die dabei auf-

tretenden Nebel bestehen vorzugsweise aus letzterem. SCHÖNBEIN. — Die Nebelbildung wird hauptsächlich durch Antozon veranlaßt. MEISSNER (s. Antozon S. 30). — Die Phosphornebel und das Leuchten des Phosphors entstehen durch Oxydation des durchsichtigen Phosphordampfes, die Nebel bestehen aus Phosphorsäure, phosphoriger Säure und Phosphordampf. Sie können sich aus trocknem Phosphor und Sauerstoff bilden und sind dann frei von Ozon und Antozon; Wasserstoffhyperoxyd und salpetrigsaures Ammoniak sind daher nur zufällige Bestandtheile; der eigenthümliche Phosphorgeruch rührt bei Abwesenheit von Ozon wahrscheinlich von sich oxydirendem Phosphordampf her. W. SCHMID (*J. pr. Chem.* 98, 414; *J. B.* 1866, 113). — Die Ursache des Leuchtens ist der verbrennende Phosphordampf. In reinem Sauerstoff von gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck findet weder Leuchten noch Oxydation des Phosphors statt; es ist dazu eine Verdünnung des Sauerstoffs durch Verminderung des Drucks oder durch Beimischung anderer Gase erforderlich. Bei 10 bis 11° war eine Verminderung des Drucks um 330 Mm. erforderlich, um den Phosphor leuchten zu machen; von Stickgas war zu demselben Zwecke bei 17°5 ein Zusatz von etwa 0,65, von Wasserstoffgas bei 16° von 1 Maß auf 1 Maß Sauerstoff erforderlich. — Auch das Sperrwasser, über welchem Phosphor in Sauerstoff oder einem andern Gase aufbewahrt worden ist, macht in Folge einer Aufnahme von Phosphordampf die hindurchgehenden Blasen von Luft und besonders von Wasserstoff leuchtend. — Die das Leuchten des Phosphors verhindernden Gase und Dämpfe, insbesondere Steinkohlengas, wirken nicht durch Verhinderung des Verdampfens, sondern durch Verhinderung der Oxydation des Phosphors. W. MÜLLER (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 84). — Nach BLONDLOT (*Compt. rend.* 66, 351) bildet sich bei der Verbrennung des Phosphors, finde sie auch noch so langsam statt, zunächst immer Phosphorsäure und erst durch Einwirkung des Phosphors auf diese phosphorige Säure.

2. Durch Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf Phosphorigsäurehydrat. NACQUET (*Grundz. d. mod. Chem.*, Berlin 1868, 218).

Darstellung. Erhitzt man Phosphor bis zu 100° in einer lufthaltenden engen Glasröhre, so sublimirt er sich als phosphorige Säure, unter gleichzeitiger Bildung von etwas Phosphoroxyd [amorphem Phosphor]. STEINACHER (*A. Gehl.* 1, 681). Hierbei verfährt BERZELIUS (*Lehrb.* 2, 67) folgendermaßen: Man schmilzt das eine Ende einer 0,25 M. langen und 0,01 M. weiten Glasröhre bis auf eine Oeffnung von der Größe einer dicken Stecknadel zu, biegt die Röhre 0,01 bis 0,02 M. von diesem Ende entfernt unter einem stumpfen Winkel, bringt ein Stück Phosphor hinein bis nahe an die enge Oeffnung, und erhitzt ihn von Zeit zu Zeit, wobei er mit blasser grünlicher Flamme zu phosphoriger Säure verbrennt, die sich im aufwärts stehenden Theil der Röhre verdichtet.

Eigenschaften. Weiße, sehr voluminöse, leicht verdampfbare und sublimirbare Flocken, von knoblauchartigem Geruch, saurem, eigenthümlich stechendem Geschmack, feuchtes Lackmuspapier stark röthend, nicht aber das trockene, STEINACHER; giftig, WÖHLER u. FRERICHS (*Ann. Pharm.* 65, 3[illegible]) nicht giftig, PERSONNE, DYBKOWSKY (*Tübing. Unters.* 1, 49; *J. B.* 1866, 73[illegible]).

			DAVY.	BERZELIUS.	DULONG.	THOMSON.
2 P	62	56,36	56	56,524	57,18	60
3 O	48	43,64	44	43,476	42,82	40
P^2O^3	110	100,00	100	100,000	100,00	100

[1 Aequiv. phosphorige Säure = PO^3 = 55.]

2. Phosphorigsäurehydrat. $H^3PO^3 = H^2.O^2.POH$.

Phosphorige Säure, WURTZ; *krystallisirte phosphorige Säure.*

Bildung. 1. Durch Lösen der wasserfreien Säure in Wasser. — Diese zieht die Feuchtigkeit der Luft unter solcher Wärmeentwicklung an, daß sie

entzündet. Berzelius. — 2. Beim Auflösen des Phosphors in erwärmter Salpetersäure. Hierbei entsteht zugleich Phosphorsäure, um so mehr, je concentrirter die Salpetersäure. — 3. Bei Einwirkung von Phosphor auf gesättigte Kupfervitriollösung bei Luftabschluß. — 4. Bei der Oxydation von unterphosphoriger Säure durch Metalloxyde und -Salze (I, 2, 110). — 5. Bei Zersetzung von Dreifach-Chlor- oder -Bromphosphor, von Zweifach- oder Dreifach-Jodphosphor durch Wasser oder Verbindungen, welche die Elemente des Wassers enthalten.

Darstellung. 1. Man zersetzt Dreifach-Chlorphosphor durch Wasser, und verjagt die erzeugte Salzsäure nebst dem überschüssigen Wasser durch gelindes Abdampfen. H. Davy. — Statt erst den Chlorphosphor zu bereiten, füllt man einen 0,3 M. hohen, und höchstens 0,025 M. weiten Cylinder zu 1/4 mit Phosphor, zu 3/4 mit Wasser, erwärmt ihn bis zum Schmelzen des Phosphors, leitet langsam Chlorgas hinzu, welches mit dem Phosphor unter Feuerentwicklung Dreifach-Chlorphosphor bildet, der dann wieder durch das darüber stehende Wasser zersetzt wird. Das Wasser wird, wenn es mit Säure gesättigt ist, durch frisches ersetzt, unter Zusatz von Phosphor, denn bei zu wenig Phosphor bildet sich Fünffach-Chlorphosphor und aus diesem Phosphorsäure. Droquet (*J. Chim. méd.* 4, 220; Ausz. *Pogg.* 12, 628).

2. Man läßt Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur unter Abschluß der Luft auf eine durch eingelegte Krystalle gesättigt gehaltene Lösung von Kupfervitriol einwirken, wobei Kupfer reducirt und hierauf in Phosphorkupfer verwandelt wird, fügt, wenn nach Vollendung der Zersetzung nur noch Schwefelsäure und phosphorige Säure in der Flüssigkeit enthalten sind, zu einem Theil der Flüssigkeit genau so viel Kalk oder Baryt, wie zur Neutralisation der ganzen Schwefelsäure erforderlich ist, giebt dann den anderen Theil hinzu, digerirt unter öfterem Umschütteln mehrere Tage und filtrirt. Schiff (*Ann. Pharm.* 114, 200; *J. B.* 1860, 70).

Man dampft die Lösung der Säure rasch ab, am besten in einer Retorte, bis der Rückstand ruhig fließt und schwachen Geruch nach Phosphorwasserstoff zu entwickeln beginnt und bringt ihn unter die Glocke der Luftpumpe, wo er nach einigen Tagen zur krystallischen Masse erstarrt, Dulong, Wurtz, oder erkältet ihn. H. Davy. — Nach H. Rose erhält man durch Abdampfen einen dicken, nicht krystallisirenden Syrup und aus diesem durch Zufügen von etwas Wasser Krystalle. — Rammelsberg vermuthet, daß ein Gehalt von Phosphorsäure in dieser Flüssigkeit die Krystallisation verhindert habe.

3. Man läßt in einer mit Rückflußkühler versehenen Retorte 1 At. Dreifach-Chlorphosphor auf 3 At. Oxalsäure einwirken und unterstützt, wenn die schon in der Kälte stattfindende heftige Reaction nachläßt, die Vollendung derselben durch gelindes Erwärmen im Wasserbade unter Einleiten von Kohlensäure, bis die Anfangs schaumige Masse zur klaren Flüssigkeit wird, die beim Erkalten erstarrt. $PCl^3 + 3C^2H^2O^4 = PH^3O^3 + 3CO^2 + 3CO + 3HCl$. Hurtzig u. Geuther (*Ann. Pharm.* 111, 159; *J. B.* 1859, 76).

Eigenschaften. Farblose krystallische Masse, an der Luft zerfließend, Dulong, Wurtz; nach 3 etwas graue, strahlig krystallische Masse, bei 74° schmelzend. Hurtzig u. Geuther.

			Wurtz. Mittel.	H. Rose. Syrupförmige Säure.
P	31	37,80		
3 H	3	3,66	3,59	3,18
3 O	48	58,54		
$H^2.O^2.POH$	82	100,00		

Zersetzungen. 1. Zerfällt beim Erhitzen der Krystalle oder der hinlänglich concentrirten Lösung in nicht entzündliches Phosphorwasserstoffgas und zurückbleibendes Phosphorsäurehydrat. $4PH^3O^3 = 3PH^3O^4 + PH^3$. Davy. Vigier (*Bull. soc. chim.* [2] 11, 125). — Bildet bei langsamem Erhitzen weiße Nebel von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff; zerfällt bei raschem Erhitzen weit über ihren Schmelzpunct in Phosphor, Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure. Hurtzig u. Geuther. — Die Krystalle geben dabei 77 Proc. Phosphorsäurehydrat und 23 Phosphorwasserstoff und Wasser, H. Davy, die syrupförmige Säure bei allmählichem Erhitzen 71,62 Proc. Phosphorsäure, 8,91 Phosphorwasserstoffgas und 19,47 Wasser, bei raschem stärkerem Erhitzen 68,04 Phosphorsäure, 10,27 Phosphorwasserstoff und 21,69 Wasser. H. Rose. — 2. Die zerfließlichen Krystalle oxydiren sich an der Luft, aber weit langsamer als gewöhnlich angenommen wird. Wurtz. — 3. Wasserstoff im Entstehungszustande bildet Phosphorwasserstoffgas. Dusart. — 4. Zersetzung durch schweflige Säure, s. diese. — 5. Durch Erwärmen mit Vitriolöl wird die phosphorige Säure in Phosphorsäure übergeführt. Wurtz. — 6. Brom und Jod mit krystallisirter phosphoriger Säure im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, bilden Phosphorsäure. Gustavson. 2 At. Brom und 1 At. phosphorige Säure geben Metaphosphorsäure; $H^3PO^3 + 2Br = HPO^3 + 2HBr$; 6 At. Brom und 4 At. phosphorige Säure aber Orthophosphorsäure, Bromwasserstoff und Phosphorbromür: $4H^3PO^3 + 6Br = 3H^3PO^4 + 3HBr + PBr^3$. Bei Anwendung kleiner Mengen Jod findet man unter den Zersetzungsproducten Metaphosphorsäure und Jodphosphor; bei mehr als 1 At. Jod auf 1 At. phosphorige Säure bleibt ein Theil desselben unangegriffen; bei etwa 1 At. Jod auf 2 At. phosphorige Säure bilden sich Orthophosphorsäure, Jodwasserstoff, Jodphosphonium und Zweifach-Jodphosphor; $8H^3PO^3 + 5J = 6H^3PO^4 + 2HJ + PH^4J + PJ^2$. Gustavson (*N. Petersb. Akad. Bull.* 11, 299; *J. B.* 1867, 139). — Nach Ordinaire (*Compt. rend.* 64, 363; *J. B.* 1867, 140) bildet sich beim Erhitzen von 4 At. Brom mit 1 At. phosphoriger Säure nicht Phosphorsäure, sondern neben Bromwasserstoff ein zerfließlicher, krystallischer, in Aether löslicher Körper, wahrscheinlich *monobromphosphorige Säure.* Aehnlich soll trocknes Chlorgas bei 100° einwirken. — 7. Chlor, Brom und Jod bei Gegenwart von Wasser, unterchlorige Säure, Salpetersäure, Chromsäure, Uebermangansäure, Salze des Quecksilbers, Silbers, Goldes, überhaupt alle den Sauerstoff leicht abgebenden Stoffe oxydiren die phosphorige Säure zu Phosphorsäure. Dabei werden aus Goldchlorid, salpeters. Silberoxyd und Quecksilberchlorid die Metalle, wenn Quecksilberchlorid vorwaltet, wird Kalomel gefällt. — 8. Durch anhaltendes Erwärmen mit Chloracetyl auf 120° im geschlossenen Rohre wird sie in acetylpyrophosphorige Säure übergeführt; $2H^3PO^3 + 2C^2H^3OCl = H^4(C^2H^3O)P^2O^5 + C^2H^4O^2 + 2HCl$. Mentschukin (*Bull. soc. chim.* [2] 2, 122, 241; *J. B.* 1864, 328).

Verbindungen. a. Mit Wasser. *Wässrige phosphorige Säure.* — Die krystallisirte Säure zerfließt an feuchter Luft und bildet eine farblose, das Wasser an Consistenz und spec. Gew. übertreffende Flüssigkeit, welche in concentrirtem Zustande bei abgehaltener Luft aufzubewahren ist.

b. Mit mehreren salzfähigen Grundlagen bildet die phosphorige Säure die *phosphorigsauren Salze, Phosphites;* jedoch ist sie mit einigen Metalloxyden nicht vereinbar, weil sie dieselben reducirt. Die Affinität der phosphorigen Säure zu den salzfähigen Basen ist gering. Der Geschmack der auflöslichen ist etwas scharf und knoblauchartig. — Nur zwei Wasserstoffatome der phosphorigen Säure sind durch Metalle vertretbar; sie hat eine große Neigung, Doppelsalze zu bilden. Wurtz. — Nach H. Rose halten die Salze meist 2 At., seltener 1 At. Basis auf 1 At. Säure. — Graham betrachtete die Säure als dreibasisch. — Das dritte Wasserstoffatom ist zwar durch Alkoholradicale, aber nicht durch Metalle vertretbar; die Formel $H^2.O^2.POH$ ist daher der Formel

$H^3.O^3.P$ vorzuziehen. LIEBEN (*Ann. Chim. Phys.* [3] 63, 92; *J. B.* 1861, 111). — Die Säure bildet demnach zwei Reihen Salze: *Gesättigte phosphorigsaure Salze* oder *neutrale, normale Salze*, $M^2.O^2.POH$, früher einfachsaure oder halbsaure Salze genannt, in welchen beide basische Wasserstoffatome durch Metall vertreten sind, und *halbgesättigte* oder *saure Salze*, $MH.O^2.POH$, früher zweifachsaure oder halbsaure Salze genannt, in denen nur ein basisches Wasserstoffatom durch Metall vertreten ist. Es existiren außerdem Salze condensirter phosphoriger Säuren, die durch Vereinigung von n Molekülen phosphoriger Säure unter Austritt von n—1 Molekülen Wasser entstanden sind. Aus der Sättigungscapacität dieser Säuren scheint hervorzugehen, daß bei ihrer Bildung entweder ausschließlich basische Wasserstoffatome ausgetreten sind, oder ausschließlich die nur durch Alkoholradicale vertretbaren Wasserstoffatome des näheren Säureradicals POH, oder aber ein Theil der einen wie der anderen.

α. *Diphosphorigsaure* oder *pyrophosphorigsaure Salze*, $M^3.O^3.PHO^2$,

$$M.O.(P.OH).O.P.O^2.M^2,$$

vierdrittelfach-phosphorigsaure Salze nach RAMMELSBERG. Nur das Uransalz $(UO).O.(P.OH).O.P.O^2.(UO)^2,7H^2O$ ist bekannt.

β. *Triphosphorigsaure Salze* a, $M^4.O^4.P^3HO^3$,

$$\begin{matrix} & O.M & & & O.M & \\ M.O.P.O.(P.OH).O.P.O.M, \end{matrix}$$

anderthalbfach-phosphorigsaure Salze nach RAMMELSBERG. Baryt- und Zinksalz bekannt.

γ. *Triphosphorigsaure Salze* b, $M^2.O^2.P^3H^3O^5$,

$$M.O.(P.OH).O.(P.OH).O.(P.OH).O.M,$$

dreifach-phosphorigsaure Salze nach RAMMELSBERG. Kali- und Natronsalz bekannt.

δ. *Pentaphosphorigsaure Salze* a, $M^6.O^6.P^5HO^5$,

$$M.2\begin{pmatrix} O.M \\ O.P \end{pmatrix}.O.(P.OH).2\begin{pmatrix} O.M \\ O.P \end{pmatrix}.O.M,$$

fünfdrittelfach-phosphorigsaure Salze nach RAMMELSBERG. Zinksalz bekannt.

ε. *Pentaphosphorigsaure Salze* b, $M^4.O^4.P^5H^3O^7$,

$$\begin{matrix} O.M \quad\quad O.M \\ M.O.(P.OH).O.P.O.(P.OH).O.P.O.(P.OH).O.M, \end{matrix}$$

fünfhalbfach-saure Salze nach RAMMELSBERG. Baryt- und Zinksalz bekannt.

RAMMELSBERG (*Pogg* 131, 263 u. 359; 132, 481; *J. B.* 1867, 141) nimmt an, daß die phosphorigs. Salze sowohl, wie die krystallisirte Säure fertig gebildetes Wasser enthalten und von einer noch unbekannten Säure $P^2H^4O^5$ abzuleiten seien und benennt die Salze nach der Anzahl von Wasserstoffatomen, die Er als in dieser Säure durch Metalle vertreten betrachtet.

In der Hitze werden alle phosphorigs. Salze unter Zersetzung des vorhandenen Wassers in Wasserstoffgas und pyrophosphors. Salz zersetzt, daher sie beim Erhitzen an der Luft mit Lichtschein oder mit Flamme verbrennen. H. ROSE. Die meisten Salze liefern hierbei reines Wasserstoffgas, z. B. $2(Ba.O^2.POH),H^2O = Ba^2.O^4.P^2O^3 + 4H$; bei einigen ist dem Wasserstoff sehr wenig Phosphor beigemischt. Hinlänglich getrocknetes phosphorigs. Manganoxydul und Bleioxyd zerfallen in ein Gemenge von Wasserstoffgas und Phosphorwasserstoffgas und orthophosphors. und pyrophosphors. Salz. $5(Pb.O^2.POH) = Pb^3.O^6.(PO)^2 + Pb^2.O^4.P^2O^3 + PH^3 + 2H$; von dem Phosphorwasserstoff zersetzt sich ein Theil in seine Bestandtheile, daher sich auch Phosphor sublimirt. H. ROSE. — Außer pyrophosphors. Salz bildet sich beim Erhitzen phosphorigsaurer Salze, die von Krystallwasser befreit sind, auch Phosphormetall, bei den gesättigten Salzen jedoch nur wenig; meistens auch eine geringe Menge Phosphor-

wasserstoff. Die in der Regel stattfindende Phosphorabscheidung rührt wahrscheinlich von der Einwirkung des Wasserstoffs auf das pyrophosphors. Salz her; außerdem wird auch durch Zutritt von Luft zum Glührückstand etwas amorpher Phosphor aus dem Phosphormetall abgeschieden. RAMMELSBERG. Die phosphorigs. Salze nehmen bei gewöhnlicher Temperatur aus der Luft keinen Sauerstoff auf; dagegen werden sie oxydirt und in phosphors. Salze verwandelt durch Salpetersäure, durch wässriges Chlor, durch mehrere Metalloxyde, welche dabei reducirt werden, und, in der Hitze, durch chlors. und salpeters. Salze, mit denen sie verpuffen. Vgl. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 1, 212). Sie verändern sich nicht beim Kochen mit Kali und entwickeln kein Wasserstoffgas. Sie fällen aus wässrigem Kupferchlorid das Metall, jedoch nur beim Kochen. H. ROSE. Sie fällen aus Sublimatlösung Kalomel und aus salpeters. Silberoxyd und aus Chlorgold das Silber und Gold, ersteres in der Kälte braunschwarz, beim Kochen schwarz. Viele einfach-phosphorigs. Salze sind nicht in Wasser löslich, werden es jedoch oft durch überschüssige Säure. Die in Wasser löslichen fällen Baryt- und Kalkwasser, so wie die Salze der Erdalkalien, Erden und schweren Metalloxyde (am leichtesten die Bleisalze), theils schon in der Kälte, theils, besonders bei größerer Verdünnung, erst beim Erwärmen. Sie fällen nicht ein hinreichend verdünntes Gemisch von Bittersalz, Salmiak und Ammoniak. (Unterschied von den phosphors. Salzen.) H. ROSE.

c. Mit Weingeist und anderen organischen Flüssigkeiten.

PELLETIER's *phosphorige Säure, Unterphosphorsäure, phosphatische Säure.* — Man erhält sie durch das langsame Verbrennen des Phosphors, indem man nach PELLETIER (*Crell Ann.* 1796, 2, 447), einzelne Phosphorstangen in 0,012 M. lange, unten und oben offene, unten jedoch trichterförmig zugespitzte Glasröhren bringt, die sich in einem Trichter befinden; der Trichter steckt in einer Flasche, die auf einem wasserhaltenden Teller steht; das Ganze ist mit einer Glasglocke bedeckt, jedoch so, daß äußere Luft, die keine zu hohe Temperatur haben darf, wenn nicht Schmelzung und Entzündung des Phosphors erfolgen soll, hinzutreten kann. Die sich in der Flasche sammelnde Säure beträgt das 3-fache vom angewandten Phosphor, läßt sich jedoch durch gelindes Abdampfen noch concentrirter erhalten. — BUCHOLZ legt die Phosphorstücke auf den höhern Theil einer flachen geneigten Schale, und stellt diese in den Keller, bei höchstens 10°, so daß die gebildete Säure, welche mehr als das 5-fache des Phosphors beträgt, in den niedrigern Theil abfließt. — Die so erhaltene wässrige Säure erscheint als ein schwerer, klebriger Syrup von schwachem Knoblauchgeruch und sehr saurem Geschmack, beim Erhitzen Phorphorwasserstoffgas entwickelnd, mit größeren Mengen Wassers unter Wärmeentwicklung verbindbar. — Arsenhaltender Phosphor liefert eine mit arseniger Säure verunreinigte phosphatische Säure, welche sogleich durch Schwefelwasserstoff gefällt wird, und mit Zink und Salzsäure Arsenwasserstoffgas entwickelt, und welche beim Erhitzen für sich bis zur Entwicklung des Phosphorwasserstoffgases das Arsen in schwarzen Metallblättchen ausscheidet. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 13, 55). — THÉNARD und DULONG fanden in phosphatischer Säure ziemlich übereinstimmend 47 und 47,85 Proc. Phosphor und 53 und 52,15 Proc. Sauerstoff, auch giebt Letzterer an, daß sie immer gleichmäßig zusammengesetzt sei, und sich an der Luft nicht weiter oxydire. Dagegen hält sie nach PAGELS (*J. pr. Chem.* 69, 24; *J. B.* 1856, 281) wechselnde Mengen phosphoriger und Phosphorsäure, als deren Gemisch sie jetzt allgemein betrachtet wird.

D. Phosphorsäure.

1. Wasserfreie Phosphorsäure. $P^2O^5 = PO.O^3.PO$.

Phosphorsäureanhydrid.

Bildung. 1. Aus Phosphor. a. Die wasserfreie Phosphorsäure erzeugt sich, sobald Luft oder Sauerstoffgas in hinreichender Menge vorhanden sind, bei der raschen Verbrennung des Phosphors. Diese erfolgt ungefähr bei 60°, und zwar in der Luft mit gelbem, im Sauerstoffgas mit blendend weißem Lichte, unter heftiger Wärmeentwicklung. Das Product ist Phosphorsäure, die theils als ein weißer, im Finstern leuchtender Nebel sich erhebt, und in Flocken anlegt, theils verglast, mit amorphem Phosphor gemengt, am Verbrennungsorte zurückbleibt. Häufig erzeugt sich nach DAVY zugleich phosphorige Säure.

Der Phosphor zeigt unter folgenden Umständen die rasche Verbrennung bei gewöhnlicher Temperatur der Umgebung:

α. Wenn größere Mengen der Luft dargeboten werden, wo zuerst die langsame Verbrennung eine geringe Temperaturerhöhung bewirkt, diese die langsame Verbrennung steigert, diese wieder die Temperatur u. s. w., bis der Phosphor die zur raschen Verbrennung nöthige Temperatur erreicht. Nach HÜNEFELD (*J. pr. Chem.* 7, 233) entzündet sich ein Phosphorstück, in zartes weißes Fließpapier, welches vielleicht die Abkühlung hindert) locker eingewickelt oder mit der frischen Schnittfläche darauf gelegt, bei 20° in einigen Minuten, nach vorhergegangenem Schmelzen der Ecken.

β. Je feiner vertheilt der Phosphor für sich oder durch Mengung mit anderen pulverigen Stoffen ist, je rascher daher vermöge vermehrter Berührungsfläche die rasche Verbrennung erfolgen kann, desto rascher entflammt er sich. Fein granulirter Phosphor entzündet sich nach dem Trocknen rasch an der Luft. Papier, mit einer Auflösung des Phosphors in Schwefelkohlenstoff getränkt, entzündet sich nach Verdunstung des letzteren, weil der Phosphor fein vertheilt auf dem Papier zurückbleibt. Hierauf beruhen mehrere der früher mitunter gebräuchlichen Phosphorfeuerzeuge.

γ. Je verdünnter die Luft, desto lebhafter ist die langsame Verbrennung, und desto leichter geht diese daher in die rasche über, besonders wenn der Phosphor mit lockeren Körpern umgeben ist, die seine Abkühlung hindern. Wenn Phosphor mit Baumwolle, Harz- oder Schwefel-Pulver bedeckt ist, und die umgebende Luft durch die Luftpumpe rasch verdünnt wird, so entzündet er sich bei der gewöhnlichen Temperatur. VAN MARUM (*Gren N. J. d. Phys.* 3, 96) und VAN BEMMELEN (*A. Gehl.* 2, 252. — *N. Gehl.* 1, 144; *Gilb.* 59, 268). MEYLINK (*Repert.* 46, 489). — Nach BACHE (*Sill. Amer. J.* 18, 372; *Pogg.* 23, 151; *Schw.* 63, 487) bedarf es keiner Umgebung mit verschiedenen Pulvern, um die Entflammung durch Luftverdünnung zu bewirken, doch begünstigen sie dieselbe, und zwar nicht blos das Pulver von Schwefel oder Harz, sondern auch das von Kohle, Borsäure, Kalihydrat, Magnesia, Chlorcalcium, Salpeter, Flußspath, Kieselsäure, Arsen, Antimon, Braunstein u. s. w. Thierische Kohle und Lampenschwarz wirken so kräftig (Abkühlung hindernd), daß sich der damit bei 15,5° an der freien Luft bestreute Phosphor ebenfalls entflammt.

Umgekehrt hemmt ein verstärkter äußerer Druck die Entflammung. Erhitzt man Phosphor in einer verschlossenen Retorte bis zum Entflammen, so bewirkt der durch die Hitze vermehrte Druck der Luft, daß die Flamme verlischt; beim Oeffnen der Retorte erscheint sie wieder. J. DAVY.

b. Auch im Dampf wasserfreier Schwefelsäure, in Unterchlorigsäure-, Chlorigsäure-, Unterchlorsäure-, Stickoxydul-, Stickoxyd-Gas, im Dampf von salpetriger und Untersalpetersäure verbrennt der Phosphor zu wasserfreier Phosphorsäure.

2. Durch Verbrennen wasserfreier phosphoriger Säure an der Luft.

Darstellung. Durch rasches Verbrennen des Phosphors in trockner Luft oder in trocknem Sauerstoffgase. — Man entzündet Phosphor in einer Por-

zellantasse (oder in einem Porzellantiegel), welche auf einer Schüssel oder Glasplatte steht und stülpt eine Glasglocke darüber; die Flocken der erzeugten Säure bedecken die Wandungen der Glocke und den Boden der Schüssel. BERZELIUS (*Lehrb.* 2, 59).

Sollen größere Mengen wasserfreier Phosphorsäure dargestellt werden, so wendet man Apparate an, welche Ersatz des Phosphors und der verbrauchten Luft oder des Sauerstoffs gestatten; und zwar entweder: 1. Einen Glaskolben mit 3 Mündungen, welcher durch die eine horizontale Mündung mit einer weiten mit Chlorcalcium gefüllten, am andern Ende der Luft dargebotenen Röhre in Verbindung steht; aus der andern horizontalen Mündung des Kolbens geht ein gebogenes Glasrohr in den Tubulus einer Woulf'schen Flasche; vom anderen Tubulus derselben steigt ein Blechrohr in die Höhe, welches, mit einem weiteren, durchlöcherten Blechrohr umgeben, mit glühenden Kohlen, die man in das weitere Rohr legt, erhitzt werden kann. Dieses bewirkt einen fortwährenden Luftzug durch die Chlorcalciumröhre in den Ballon, und von da durch die Woulf'sche Flasche in das Blechrohr. Die dritte aufrecht gehende Mündung des Kolbens endlich hält ein Porcellanrohr, an dessen unterem Theile eine Schale hängt, in welcher der Phosphor, den man von Zeit zu Zeit durch das (mit einem Stöpsel zu verschließende) obere Ende der Porcellanröhre in die Schale wirft, verbrannt wird. Ist genug Phosphor verbrannt, so nimmt man die 3 Röhren aus den 3 Mündungen der Kugel, verschließt diese, schüttelt die Säure los, und bringt sie schnell in ein trocknes, gut verschlossenes Glas. DELALANDE (*Ann. Chim. Phys.* 76, 117; *J. pr. Chem.* 23, 300). — 2. Eine große tubulirte Glasglocke, durch deren Tubulus man trocknes Sauerstoffgas einleitet und auf deren Boden sich der Phosphor in einem Porzellantiegel befindet. MARCHAND (*J. pr. Chem.* 16, 373). — 3. Einen Schwefelsäureballon, welcher durch einen mehrfach durchbohrten Kork verschlossen ist, und in den man einen Porcellantiegel mit Phosphor hängt, andererseits mit dem Blasebalg Luft einbläst. MOHR. — 4. Eine von einem Gestell getragene Trommel aus verzinntem Eisenblech, welche auf einem etwas weiteren Blechtrichter steht, der in ein Glasgefäß eingesetzt ist und deren Deckel mit einem innen geknickten Schornstein versehen ist. Die Seite der Trommel trägt eine Tubulatur, durch welche ein kupferner Löffel in die Trommel hineinragt. Man erhitzt den kupfernen Löffel, bringt durch die Tubulatur mittelst einer Zange wohlgetrocknete Phosphorstücke hinein und regelt während der Verbrennung den Luftzug, indem man den Schornstein mittelst eines durchbohrten Korks mehr oder weniger schliesst oder durch Senken des Trichters die Luft in der Trommel erneuert. Bei trockner Luft ist die entstehende Säure pulverförmig und läßt sich leicht durch Klopfen an die Trommel in das untergestellte Glasgefäß bringen. GRABOWSKI (*Wien. Akad. Ber.* 52, 170; *Ann. Pharm.* 136, 119; *J. B.* 1865, 135). — Zur Darstellung wasserfreier Phosphorsäure eignet sich besonders der amorphe Phosphor. SCHRÖTTER.

Eigenschaften. Die bei der Verbrennung sublimirte Säure erscheint in schneeweißen Flocken, die am Verbrennungsorte gebliebene als eine glasige Masse. Sie schmilzt in der Rothglühhitze, und verflüchtigt sich nach DAVY (*Ann. Chim. Phys.* 10, 218) noch unter der Weißglühhitze; sie läßt sich in einem Reagenzgläschen über einer einfachen Weingeistlampe sublimiren. LAUTEMANN (*Ann. Pharm.* 113, 240; *J. B.* 1860, 70). — Ohne Geruch; nicht ätzend; von stark und angenehm saurem Geschmack; Lackmus stark röthend.

			LAVOISIER.	THOMSON.	H. DAVY.	BERZELIUS.	SCHRÖTTER.
2 P	62	43,66	39,35	42,86	42,6	43,936	43,86
5 O	80	56,34	60,65	57,14	57,4	56,064	56,32
P^2O^5	142	100,00	100,00	100,00	100,0	100,000	100,00

[1 Aequivalent Phosphorsäure = PO^5 = 71.]

Die Phosphorsäure wird in der Glühhitze zersetzt durch Kohle unter Bildung von Kohlenoxyd; durch Kalium, Natrium (durch diese unter Feuerentwicklung), Zink, Eisen und einige andere Metalle in Phosphormetall und

in Metalloxyd oder phosphors. Metalloxyd. Durch Erhitzen mit Chlornatrium oder Fünffach-Chlorphosphor wird sie in Phosphoroxychlorid, durch Einwirken von Ammoniak in Amidophosphorsäure, durch Lösen in wässrigem Ammoniak in Diamidopyrophosphorsäure umgewandelt.

2. Phosphorsäurehydrate.

Die Phosphorsäure ist entweder dreibasisch als *Orthophosphorsäure* oder *gewöhnliche Phosphorsäure*, $H^3.O^3.PO$, oder einbasisch als *Metaphosphorsäure*, H.O.PO.O. Durch Vereinigung von 2 At. Orthophosphorsäure unter Austritt von 1 At. Wasser entsteht die vierbasische *Pyrophosphorsäure* oder *Diphosphorsäure*,

$$H^4.O^4.P^2O^3 = H^2.O^2.PO.O.PO.O^2.H^2.$$

In Verbindung mit Salzbasen sind außerdem noch mehrere condensirte Phosphorsäuren bekannt: a. Säuren, die gleich der Pyrophosphorsäure durch Vereinigung von n Atomen Orthophosphorsäure unter Austritt von n—1 At. Wasser entstanden sind. Es sind bis jetzt nur dargestellt die Salze: α. der *Tetraphosphorsäure*,

$$H^6.O^6.P^4O^7 = H.O.\overset{O.H}{PO}.O.\overset{O.H}{PO}.O.\overset{O.H}{PO}.O.\overset{O.H}{PO}.O.H,$$

und β. der *Dekaphosphorsäure*,

$$H^{12}.O^{12}.P^{10}O^{19} = H.10\left(O.\overset{O.H}{PO}\right).O.H.$$

b. Zu derartigen condensirten Phosphorsäuren stehen die verschiedenen polymeren Metaphosphorsäuren in demselben Verhältniß, wie die Metaphosphorsäure zur Orthophosphorsäure, indem sie sich durch Austritt von 1 At. Wasser daraus ableiten, z. B. die Tetrametaphosphorsäure aus der Tetraphosphorsäure,

$$H^6.O^6.P^4O^7 - H^2O = H^4.O^4.P^4O^8 = H.O.\overset{O.H}{PO}.O.\overset{O.H}{PO}.O.\overset{O.H}{PO}.O.PO.O.$$

Salze der folgenden Säuren dieser Art sind bis jetzt bekannt: α. *Dimetaphosphorsäure*, $H^2.O^2.P^2O^4$; — β. *Trimetaphosphorsäure*, $H^3.O^3.P^3O^6$; — γ. *Tetrametaphosphorsäure*, $H^4.O^4.P^4O^8$; — δ. *Hexametaphosphorsäure*, $H^6.O^6.P^6O^{12}$. S. phosphors. Salze.

a. *Metaphosphorsäure*. HPO^3 = HO.PO.O.
Metaphosphorsäurehydrat, *Phosphorglas*.

1. Man dampft die wässrige Lösung einer Phosphorsäure in einem Platintiegel so lange ab, bis der Wassergehalt des Rückstandes nicht weiter abnimmt. Mit den letzten Antheilen Wasser verflüchtigt sich auch Säure. Die syrupähnliche Flüssigkeit gesteht beim Erkalten zu einem wasserhellen Glase, in der Rothglühhitze als Ganzes verdampfbar. — 2. Man erhitzt 1 At. krystallisirte phosphorige Säure mit 2 At. Brom im zugeschmolzenen Rohr; es bilden sich dickflüssige Metaphosphorsäure und Bromwasserstoff ($PH^3O^3 + 2Br = H.O.PO^2 + 2HBr$). Gustavson (*N. Petersb. Akad. Bull.* 11, 299; *J. B.* 1867, 139). Vergl. dagegen Ordinaire S. 116.

Reine Metaphosphorsäure bildet eine weiche klebrige Masse; die glasige Säure des Handels ist natronhaltig. Brescius (*Anal. Zeitschr.* 6, 187; *J. B.* 1867, 145).

			Weber.	H. Rose.	Peligot.	Dulong.	Berthollet, ungefähr.
P^2O^5	142	88,75	89,8	92,7 bis 90,52	87,45	82,92	75
H^2O	18	11,25	10,2	7,3 „ 9,48	12,55	17,08	25
2At.H.O.PO.O	160	100,00	100,0	100,0 100,00	100,00	100,00	100

Der in den verschiedenen Analysen gefundene ungleiche Wassergehalt ist davon abzuleiten, daß das Abdampfen verschieden weit fortgesetzt wurde. Berthollet's Hydrat scheint das der Pyrophosphorsäure gewesen zu sein; Peligot hatte sein Hydrat bis zum Glühen erhitzt; Rose's Analysen zeigen, daß bei starkem Abdampfen ein Gemisch von Hydrat mit trockner Säure bleibt, falls nicht etwa ein Natrongehalt der Säure übersehen war.

Wässrige Metaphosphorsäure. Die durch Verbrennen erhaltene trockene Säure zerfließt rasch an der Luft; in Wasser löst sie sich unter Wärmeentwicklung, doch sind nach Berzelius erst nach einer Stunde sämmtliche Flocken gelöst. Das Hydrat zerfließt an der Luft; mit Wasser übergossen, zerspringt es nach Berzelius mit Heftigkeit in kleine Stücke, die in die Höhe geschleudert werden, und die Lösung erfolgt langsam. Auch wenn man metaphosphors. Natron, in Wasser gelöst, durch essigs. Bleioxyd fällt, und das in Wasser vertheilte metaphosphors. Bleioxyd durch Hydrothion zersetzt und filtrirt, erhält man dieselbe Lösung. Graham. — Die Säure fällt Chlorbarium und Chlorcalcium, salpeters. Silberoxyd und Eiweißlösung weiß; auch schlägt sie nach Graham aus Kalilauge ein schwer lösliches Salz nieder. 1 Th. trockne Phosphorsäure, in 10000 Th. Wasser gelöst, röthet Lackmus und fällt Kalkwasser oder Bleizucker sogleich; in 20000 Wasser gelöst, erst nach 1/2 Stunde. Harting (*J. pr. Chem.* 22, 48). — Bei mehrtägigem Stehen und schneller beim Kochen, besonders mit Säuren, verliert nach Graham die Auflösung diese Eigenschaften, und verwandelt sich sogleich in gewöhnliche, nicht erst in Pyrophosphorsäure. — Beim Uebergang der wässrigen Metaphosphorsäure in gewöhnliche Phosphorsäure findet keine Volumänderung statt. Vogel (*N. Jahrb. Pharm.* 8, 94; *J. B.* 1857, 98). — Ueber weitere Bildungsweisen und verschiedene Arten der Metaphosphorsäure s. metaphosphors. Salze S. 129.

b. *Pyrophosphorsäure.* $H^4P^2O^7 = H^2.O^2.PO.O.PO.O^2.H^2$.

Pyrophosphorsäurehydrat.

Durch Abdampfen der wässrigen gewöhnlichen Phosphorsäure in einer Platinschale, bis ihre Temperatur auf 213° gestiegen ist, erhält man eine Säure, welche 23 Proc. (2 1/3 At.) Wasser hält. Graham. S. I, 2, 124. In diesem Zustande möchte sie als ein weiches Glas erscheinen. Peligot erhielt sie in [illegible] durchsichtigen, undeutlichen Krystallen, dem Traubenzucker ähnlich. [illegible] schmolzene Phosphorsäure wurde in einer Flasche mehrere Jahre sich selbst überlass[en] und lieferte durch Anziehen von Wasser zu oberst durchsichtige Krystalle von gewöhnlichem Phosphorsäurehydrat, darunter eine Mutterlauge von 1,7 spec. Gew. u[nd] zu unterst obige Krystalle der Pyrophosphorsäure. (*Ann. Chim. Phys.* 73, 286; *J. Chem.* 21, 169.) — S. auch pyrophosphors. Salze I, 2, 131.

			Peligot.
P^2O^5	142	79,78	76,97
$2H^2O$	36	20,22	23,03
$H^4.O^4.P^2O^3$	178	100,00	100,00

[1 Aequivalent Pyrophosphorsäure = H^2O^2,PO^5 = 89.]

Den untersuchten Krystallen war noch etwas gewöhnliche Phosphorsäur[e] gemischt. Peligot.

Wässrige Pyrophosphorsäure. Man fällt in Wasser gelöstes [illegible] phosphors. Natron durch Bleizucker, zersetzt das gefällte und gew[asch]ene pyrophosphors. Bleioxyd nach dem Vertheilen in Wasser durch [illegible]

wasserstoff, und filtrirt vom Schwefelblei ab. — Diese Lösung fällt salpeters. Silberoxyd weiß, erdig, fällt dagegen nicht Chlorbarium oder Chlorcalcium und Eiweißlösung. — Mit Alkali neutralisirt giebt sie mit einer Lösung von Luteokobaltchlorid bei mäßiger Verdünnung sogleich, bei starker Verdünnung erst beim Schütteln einen röthlichgelben krystallischen Niederschlag, während die verdünnten wässrigen Alkalisalze der gewöhnlichen und der Metaphosphorsäure erst nach einigen Stunden Niederschläge geben, leicht von jenem zu unterscheiden. BRAUN (*Anal. Zeitschr.* 3, 468; *J. B.* 1865, 699). — Die wässrige Säure, auch die verdünnte, bleibt nach GRAHAM bei ½-jährigem Aufbewahren unverändert, aber beim Erhitzen wird sie zu gewöhnlicher Phosphorsäure.

c. *Orthophosphorsäure.* $H^3PO^4 = H^3.O^3.PO$.

Gewöhnliche oder dreibasische Phosphorsäure, Hydrat der gewöhnlichen Phosphorsäure.

Vorkommen. Im Mineralreich mit Lithion, Kalk, Magnesia, Ceroxydul, Yttererde, Thonerde und den Oxyden des Urans, Mangans, Eisens, Bleis und Kupfers verbunden; in den organischen Reichen mit Ammoniak, Kali, Natron, Kalk, Magnesia und Eisen. — Alle phosphors. Salze des Mineralreichs halten die gewöhnliche Phosphorsäure. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 55, 158). Der Schluß, daß sie daher bei keiner hohen Temperatur gebildet sein können, ist jedoch für diejenigen, welche auf 1 At. Säure 3 Basis halten, unzulässig.

Bildung. 1. Der Phosphor verwandelt sich in Phosphorsäure, indem er folgenden Substanzen den Sauerstoff entzieht: der an ein fixes Alkali gebundenen Kohlensäure in mäßiger Glühhitze, unter Feuerentwicklung (indem man in das verschlossene Ende einer Glasröhre ein Stück Phosphor bringt, in deren mittleren Theil ein kohlens. fixes Alkali, dieses zum Glühen erhitzt, darauf den Phosphor in Dampf verwandelt), der wasserfreien oder gewässerten Schwefelsäure, der unterchlorigen und chlorigen Säure, dem Stickoxydul, dem Stickoxyd, der Untersalpeter- und Salpetersäure, den jods., überjods., broms., chlors., überchlors. und salpeters. Salzen, und den meisten Metalloxyden und Metallsäuren, unter Bildung von Phosphormetall und phosphors. Metalloxyd.

2. Aus unterphosphoriger Säure, welche sowohl durch Erhitzen (I, 2, 110), als durch Zusammenbringen mit wässrigem Jod oder Chlor, mit unterchloriger oder Salpetersäure, und mit Quecksilber-, Gold- oder Silberoxyd in Phosphorsäure verwandelt wird.

3. Aus phosphoriger Säure. Durch längeres Aussetzen der wässrigen Säure an die Luft; durch Vitriolöl, Chlor, unterchlorige Säure, Salpetersäure, und Salze des Quecksilbers, Silbers oder Goldes.

4. Durch Erhitzen der wässrigen Lösungen von Metaphosphorsäure oder Pyrophosphorsäure, durch Glühen der Salze mit überschüssigem Alkali oder Erhitzen mit Wasser auf 280°; oder Kochen mit starken Mineralsäuren; oder auch durch Glühen der pyrophosphors. Salze im Wasserstoffstrom.

Krystallisirte Phosphorsäure. Die wässrige gewöhnliche Phosphorsäure, zu einem dünnen Syrup abgedampft und ruhig hingestellt, krystallisirt nach SUERSEN (*Scher. J.* 8, 125), STEINACHER (*A. Gehl.* 1, 577) und STROMEYER (*Grundr. d. theor. Chem.* 1, 248) in geraden schwach geschobenen, 4-seitigen und in breit gedrückten 6-seitigen Säulen, mit 4 Flächen zugespitzt, leicht spaltbar nach den Seitenflächen der rhombischen Säule. Die Krystalle sind wasserhell, hart und spröde.

			Brandes.	Peligot.
P^2O^5	142	72,45	72,205	71,6
$3H^2O$	54	27,55	27,795	28,4
$2At.H^3.O^3.PO$	196	100,00	100,000	100,0

[1 Aequivalent Phosphorsäure = $3HO,PO^5$ = 98.]

Bei 149° verliert das Hydrat noch kein Wasser, bei 160° sehr langsam. Dampft man es in einer Platinflasche bei 213° ab, bis es fast nichts mehr verliert, so hält es noch 23,02 Proc. (ungefähr $2^1/_3$ At.) Wasser und ist größtentheils in Pyrophosphorsäure umgewandelt, denn es giebt, in Wasser gelöst und mit Natron versetzt, viele Krystalle von pyro- und wenige von gewöhnlich phosphors. Natron. Noch ehe bei stärkerem Erhitzen der Wassergehalt unter 21,91 Proc. (2 At.) gefallen ist, bildet sich ein wenig Metaphosphorsäure; ihre Menge beträgt viel, wenn durch Erhitzen über den Schmelzpunct des Bleis hinaus die Wassermenge auf 18,7 Proc. verringert ist. Graham. — Beim Glühen der Phosphorsäure im offenen Tiegel verflüchtigt sich mit dem Wasser viel Säure, im bedeckten nicht; nach schwächerm Glühen stellt sie beim Erkalten ein weiches Glas dar, ungefähr 20 Proc. Wasser haltend, nach stärkerm ein hartes Glas (Metaphosphorsäure) [vgl. jedoch oben S. 121] mit 10 Proc. Wassergehalt. Berzelius (*Lehrb.* 2, 64). — In einer offenen Platinschale kann das reine Phosphorsäurehydrat vollständig verdampfen. H. Rose. — Die Angabe von Bunce (*Sill. Am. J.* [2] 11, 403; *J. B.* 1851, 613), daß beim Abdampfen wässriger Phosphorsäure ein Theil der Säure sich mit den Wasserdämpfen verflüchtige, ist nicht richtig. Wittstein (*Pharm. Vierteljahrsschr.* 1, 394; *J. B.* 1852, 716). Fresenius (*Ann. Pharm.* 86, 216; *J. B.* 1853, 322).

Wässrige Orthophosphorsäure. Darstellung. 1. Aus Phosphor. — a. Man verbrennt nach und nach größere Mengen von Phosphor nach den S. 120 angegebenen Methoden, spült die Phosphorsäure mit Wasser zusammen, dampft die Lösung, um noch vorhandene phosphorige Säure in Phosphorsäure zu verwandeln, mit etwas Salpetersäure ab, und entfernt die überschüssige Salpetersäure durch stärkeres Abdampfen. — Beim Lösen der wasserfreien Säure bildet sich zwar zunächst Metaphosphorsäure, diese geht aber beim Kochen mit Wasser in gewöhnliche über.

b. Man verwandelt Phosphor durch langsames Verbrennen (I, 2, 1[illegible]) in phosphatische Säure, versetzt diese unter Kochen so lange mit Salpetersäure, wie sich Stickoxydgas entwickelt, und verjagt die überschüssige Salpetersäure durch Abdampfen. Bucholz (*Beitr. z. Erw. d. Chemie* 1, 69).

c. Man erhitzt Phosphor mit verdünnter Salpetersäure, durch welche er unter Entwicklung von Stickoxydgas theils als phosphorige, theils als Phosphorsäure gelöst wird, dampft die Flüssigkeit ab, wo bei einer gewissen Concentration die noch vorhandene Salpetersäure die phosphorige Säure in Phosphorsäure verwandelt, fügt Salpetersäure hinzu, so lange sich noch Stickoxydgas entwickelt, und dampft so weit ab, daß die unzersetzt gebliebene Salpetersäure verflüchtigt wird. — Die Auflösung des Phosphors in der Salpetersäure wird in einer Retorte vorgenommen, um übergehende Salpeter- und Untersalpetersäure, welche Phosphor enthalten (nach Wittstock, weil sich Phosphorwasserstoffgas entwickelt), in der Vorlage sammeln und zurückgießen zu können. Das Abdampfen wird in Schalen von Porzellan (deren Glasur von der concentrirten Säure weniger angegriffen wird, als das Glas) oder von Platin vorgenommen. — In concentrirter Salpetersäure kann sich der Phosphor entflammen und man darf in solche den Phosphor nur in einzelnen Stücken tragen, deren jedesmalige Auflösung man abwartet. Daher ist eine Säure von 1,1 höchstens 1,2 spec. Gew. vorzuziehen, mit welcher man sogleich die ganze Phosphormenge ohne Gefahr erhitzen kann; falls das Aufbrausen zu heftig wird, entfernt man das Feuer. 1 Th. Phosphor braucht ungefähr 13 Th. Salpetersäure von [illegible] spec. Gew. Wittstock. Die Umwandlung der phosphorigen in Phosphorsäure und das damit verbundene Aufbrausen tritt ein, wenn die Flüssigkeit noch ungefähr das achtfache vom angewandten Phosphor beträgt. Wittstock. Beim anfangenden Ab[illegible]

brausen färbt sich die Flüssigkeit gelb, SCHÖNBEIN (durch Untersalpetersäure?). — Hört es auf, so fügt man unter fortwährendem Erhitzen so lange Salpetersäure in kleinen Antheilen hinzu, als sie noch Aufbrausen bewirkt. Dampft man endlich die Flüssigkeit so weit ab, daß ihre Temperatur auf 188° steigt, wobei sie das 4-fache vom verbrauchten Phosphor beträgt, so ist alle Salpetersäure verjagt. WITTSTOCK. Wofern durch sehr starkes Abdampfen Pyro- oder Metaphosphorsäure erzeugt wurde, lassen sich diese Säuren durch nachheriges Auflösen in Wasser und Kochen wieder in Orthophosphorsäure verwandeln. — Nach REINSCH (*J. pr. Chem.* 28, 385; *Ann. Pharm.* 48, 205) wird der Phosphor in offenen Gefäßen und bei verhältnißmäßig niedriger Temperatur von Salpetersäure nur wenig angegriffen. Wenn die Luft abgehalten und die Temperatur niedrig erhalten wird, so bildet sich Phosphorsäure, reines Stickoxyd wird entwickelt und die Flüssigkeit nimmt eine blaue Farbe an. In der Siedhitze und ohne Zutritt von Luft wirkt Salpetersäure auf den Phosphor auf die Weise, daß fast aller Sauerstoff des freigewordenen Stickoxyds auf den Phosphor übertragen und Stickgas entwickelt wird. Wenn die Luft hinzutreten kann, so wird das Stickoxyd nicht zersetzt. — Hält der Phosphor Arsen, so löst sich dieses anfangs in der Salpetersäure zu arseniger Säure auf. Diese bleibt beim Abdampfen in dem Fall gelöst, daß für die Oxydation der phosphorigen Säure genug Salpetersäure vorhanden ist; fehlt es aber hieran, und entwickelt die noch übrige phosphorige Säure Phosphorwasserstoffgas, so wird hierdurch das Arsen als schwarzes Pulver reducirt, welches sich beim Zusatz von Salpetersäure unter Stickoxydgasentwicklung wieder löst. Man kann daher das Arsen entfernen, wenn man die Flüssigkeit, aus welcher sich ein Theil desselben abgeschieden hat, nach der Verdünnung abfiltrirt, wieder einkocht und noch einigemal mit phosphatischer Säure behandelt, bis sich kein schwarzes Pulver mehr abscheidet. LIEBIG. Da jedoch hierbei viel Phosphor in Gestalt von Phosphorwasserstoffgas verloren geht, so zieht es WITTSTOCK vor, die durch eine hinreichende Menge von Salpetersäure völlig oxydirte und durch starkes Abdampfen von der Salpetersäure befreite Säure in Wasser zu lösen, und, mit Schwefelwasserstoff gesättigt, längere Zeit hinzustellen. Durch die überschüssige Salpetersäure wurde die arsenige Säure in Arsensäure verwandelt, welche durch Schwefelwasserstoff nur langsam fällbar ist. Daher hat man die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff zu sättigen, in einer verschlossenen Flasche einige Tage hinzustellen, wenn sie dann nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, wieder damit zu sättigen und hinzustellen u. s. f., bis auch nach mehreren Tagen kein Schwefelarsen mehr gefällt wird, und die Flüssigkeit ihren Geruch nach Schwefelwasserstoff behält, worauf man sie filtrirt und durch Abdampfen vom Schwefelwasserstoff befreit. Erwärmen der mit Schwefelwasserstoff versetzten Säure beschleunigt zwar die Fällung, veranlaßt aber nach BÄRWALD die Bildung von Unterschwefelsäure (?). — Die so bereitete Säure ist frei von Ammoniak. L. A. BUCHNER. — Vgl. MARTIUS u. KASTNER (*Repert.* 15, 73); BÄRWALD (*Berl. Jahrb.* 33, 2, 113); WITTSTOCK (*Berl. Jahrb.* 33, 2, 125); LIEBIG (*Ann. Pharm.* 11, 260); SCHÖNBEIN (*J. pr. Chem.* 16, 121); L. A. BUCHNER (*Repert.* 66, 215); GIESELER (*N. Br. Arch.* 19, 313).

d. Bei Darstellung von Jodwasserstoffsäure aus Jod, Phosphor und Wasser erhält man nach dem Abdestilliren der Jodwasserstoffsäure eine syrupdicke Flüssigkeit, welche phosphorige und Phosphorsäure mit einer geringen Menge Jodwasserstoff hält. Man gießt dieselbe in eine Schale, zersetzt durch eine sehr kleine Menge rother Salpetersäure den Jodwasserstoff, filtrirt vom ausgeschiedenen Jod ab, oxydirt die phosphorige Säure durch Erhitzen mit Salpetersäure und dampft zur Syrupsdicke ab. Die erhaltene Säure ist, selbst wenn der verwandte Phosphor Spuren von Arsen und Schwefel enthielt, frei von Arsen- und Schwefelsäure, so wie auch von Jod. MICH. PETTENKOFER (*Ann. Pharm.* 138, 57; *J. B.* 1866, 138).

2. Aus Beinasche. Die weiß gebrannten Rindsknochen halten nach BERZELIUS in 100 Th.: 86 phosphors. Kalk, 6 kohlens. Kalk, 5 Fluorcalcium und 3 phosphors. Magnesia; andere Beinasche verhält sich ähnlich. — a. Man dirigirt 100 Th. Beinasche mit ungefähr 96 Th. Vitriolöl, welches mit seiner 10- bis 16-fachen

Menge Wasser verdünnt ist, seiht die wässrige Phosphrsäure durch Leinen, wäscht den darauf bleibenden schwefels. Kalk mit Wasser, dampft die erhaltene Flüssigkeit ab, scheidet sie vom anschießenden schwefels. Kalk durch Leinen und reinigt sie noch auf verschiedene Weise. — Das Vitriolöl muß frei von arseniger Säure sein, sonst geht diese in die Phosphorsäure über. Die Digestion der Beinasche mit der verdünnten Schwefelsäure, welche in Porcellan-, Steingut- oder Blei-Gefäßen unter öfterem Umrühren vorgenommen wird, muß 1 oder mehrere Tage dauern, und zuletzt bis zum Kochen gesteigert werden. Auch ungepulverte Beinasche ist anwendbar; sind die Stücke zu einem Brei zergangen, so ist die Zersetzung vollständig. Bei zu wenig Schwefelsäure bleibt phosphors. Kalk in der Phosphorsäure gelöst und weiterer Zusatz von Schwefelsäure zu der concentrirten Flüssigkeit fällt daraus schwefels. Kalk, welcher in der mit Schwefelsäure übersättigten Flüssigkeit fast unlöslich ist. Die überschüssige Schwefelsäure läßt sich durch stärkeres Abdampfen entfernen, aber schwefels. Magnesia, welche bei stärkerm Erhitzen unter Austreibung der Schwefelsäure in phosphorsaure übergeht, so wie ein wenig Eisenoxyd, bleibt immer beigemischt. — Bei 90 Vitriolöl auf 100 Beinasche bleibt etwas phosphors. Kalk unzersetzt, bei gleichen Theilen ist etwas Schwefelsäure überschüssig. Funcke (*N. Tr.* 8, 2, 3). — Liebig (*Ann. Pharm.* 9, 255; 11, 260) wendet gleiche Theile Beinasche und Vitriolöl an, versetzt die vom Gyps geschiedene und weit abgedampfte Phosphorsäure in der Kälte so lange mit Vitriolöl, wie sich schwefels. Kalk ausscheidet, seiht die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit durch Leinen, presst aus, dampft wieder ab und fügt wieder Vitriolöl hinzu, bis keine Fällung mehr erfolgt und befreit das Filtrat durch Abdampfen bis zum Glühen von der überschüssigen Schwefelsäure. Der Rückstand ist frei von Kalk und Schwefelsäure, hält aber noch Magnesia, die nur durch Auflösen in Weingeist oder Fällen mit kohlens. Ammoniak entfernt werden kann.

Um die aus der Beinasche durch Schwefelsäure erhaltene Phosphorsäure von Kalk und Magnesia möglichst zu befreien, dienen Weingeist oder Ammoniak. — *Reinigung durch Weingeist:* Man schüttelt die zur Syrupsdicke abgedampfte Säure mit überschüssigem Weingeist, filtrirt vom Unlöslichen ab, welches Kalk und Magnesia in Verbindung mit Phosphorsäure oder mit Schwefelsäure ist (etwa vorhandene arsenige Säure bleibt gelöst, Wackenroder), und gewinnt den Weingeist durch Destillation wieder. Hierbei bildet sich etwas Weinschwefelsäure und Weinphosphorsäure Büchner, Liebig (*Ann. Pharm.* 9, 254). daher die Säure bei weiterm Abdampfen gelb wird und ölerzeugendes Gas entwickelt; Glühen der Säure zerstört diese Verbindung unter einer, durch etwas Salpetersäure oder Schwefelsäure zu hebenden Schwärzung der Säure. — Auch kann man käufliche Phosphorsäure aus Knochen in Weingeist lösen unter Zusatz von Schwefelsäure; oder auch das digerirte Gemenge von Beinasche und verdünnter Schwefelsäure sogleich mit Weingeist ausziehen. Vgl. Trommsdorff (*N. Tr.* 1, 1, 51; 2, 1, 354); Trommsdorff Sohn (*N. Br. Arch.* 11, 229).

Reinigung durch Ammoniak. Man sättigt das von der Zersetzung der Beinasche mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Filtrat mit kohlens. Ammoniak, welches phosphorsauren Kalk und phosphors. Magnesia-Ammoniak fällt, deren vollständige Ausscheidung durch Erwärmen begünstigt wird. Das durch Abdampfen des Filtrats erhaltene phosphors. Ammoniak wird durch längeres glühendes Schmelzen in Platin- oder Porcellan-Tiegel vom Ammoniak befreit. Da hierbei Metaphosphorsäure bleibt, so ist diese durch Auflösen in Wasser und Kochen wieder in gewöhnliche Säure zu verwandeln. — Aber auch durch langes Glühen läßt sich nach Dulong (*Mem. d'Arcueil* 3, 444) und Balard (*Ann. Chim. Phys.* 57, 278) nicht alles Ammoniak austreiben, und in der Weißglühhitze bildet sich nach Dulong Phosphorplatin. Außerdem wird bei Anwendung von Porcellantiegeln die Glasur stark angegriffen, deren Alkali und Erden die Säure verunreinigen, und bei Anwendung von Platintiegeln muß alle Kohle und daher auch alle organische Materie auf das Sorgfältigste abgehalten werden, weil sich sonst Phosphor reducirt und mit dem Platin zu leicht schmelzbarem Phosphorplatin vereinigt, wodurch der Tiegel durchlöchert wird.

Gregory's Reinigungsmethode. Die Lösung von Phosphorsäure, aus welcher der Kalk nach Liebig's Methode durch überschüssige Schwefelsäure ausgeschieden ist, wird zu Syrupsdicke eingedampft und gelinde geglüht, um die Schwefelsäure zu verjagen. Das so erhaltene Glas wird in kochendem Wasser gelöst, die vollkommen

klare Lösung eingedampft und eine Viertelstunde lang bei ungefähr 315° erhalten, wo die Phosphorsäure mit dem Wasser zu verdunsten anfängt. Hierbei scheidet sich in beträchtlicher Menge ein weißes Pulver aus, welches nach GREGORY aus Phosphorsäure und Magnesia besteht, im Verhältniß von 3 At. Säure auf 2 At. Base. Die syrupförmige Masse wird erkalten gelassen, mit kaltem Wasser behandelt und die Flüssigkeit filtrirt. Das Filtrat ist eine Lösung von reiner Phosphorsäure. GREGORY (*Ann. Pharm.* 54, 94). — Die so erhaltene Säure ist nicht rein, sondern enthält noch Spuren von Natron und Magnesia. Der von GREGORY für abnorme phosphors. Magnesia gehaltene weiße Niederschlag enthält ungefähr 8 Proc. Natron und ist ein Doppelsalz aus metaphosphors. Magnesia und metaphosphors. Natron; $3\,MgP^2O^6$, $2NaPO^3$. MADDRELL (*Phil. Mag.* [3] 30, 322; *J. B.* 1847 u. 1848, 355).

b. Man löst die Beinasche in der möglichst kleinen Menge Salpetersäure, mischt die noch heiße Lösung mit essigs. Bleioxyd, digerirt das gefällte phosphors. Bleioxyd einige Stunden mit der Flüssigkeit, die etwas überschüssiges essigs. Bleioxyd enthält, um den in kleiner Menge niedergerissenen phosphors. Kalk zu zersetzen, wäscht das phosphors. Bleioxyd auf dem Filter mit kochendem Wasser völlig aus, trocknet und glüht es, um etwa vorhandene organische Materien zu zerstören, und zersetzt 100 Th. desselben durch Digestion mit 33,25 Vitriolöl und 400 Wasser, filtrirt, dampft ab, entfernt die Schwefelsäure durch Glühen im Platintiegel, löst den Rückstand in Wasser und fällt das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoffgas. BERZELIUS (*Lehrb.* 2, 61).

c. Man digerirt 1 Th. Knochenasche mit 1 Th. Salzsäure von 1,18 spec. Gew. und 4 Th. Wasser, fügt der klar abgegossenen Flüssigkeit $1^1/_2$ Th. trocknes schwefels. Natron hinzu, preßt den ausgeschiedenen Gyps ab, sättigt die Lösung bei Siedhitze mit kohlens. Natron, filtrirt, fällt mit Chlorbarium, wäscht den Niederschlag von phosphors. und schwefels. Baryt gut aus und zersetzt ihn mit 1 Th. Schwefelsäure von 1,71 spec. Gew. und 3 Th. Wasser. NEUSTADTL (*Dingl. pol. J.* 159, 441; *J. B.* 1861, 897).

d. Man zersetzt die mit Wasser angerührte Knochenasche durch Oxalsäure, filtrirt und dampft ein; die überschüssige Oxalsäure zersetzt sich beim Abdampfen und man erhält metallfreie [aber Magnesia und Natron haltende] Säure. L. THOMPSON (*Pharm. J. Trans.* 8, 523; *J. B.* 1849, 229).

e. Man schlägt aus der Lösung der Knochenasche die Phosphorsäure durch Digeriren mit Eisenoxyd oder Thonerde nieder, zersetzt den Niederschlag durch siedendes Vitriolöl in wasserfreie schwefels. Salze und freie Phosphorsäure, zieht letztere nebst der überschüssigen Schwefelsäure durch Weingeist aus, destillirt den Weingeist aus der klar abgegossenen Flüssigkeit ab, dampft ein und verjagt die Schwefelsäure durch Erhitzen. PERSOZ (*Compt. rend.* 49, 91; *J. B.* 1859, 74).

Verunreinigungen der Phosphorsäure. Phosphorige Säure: Sie fällt aus Sublimatlösung Kalomel; sie fällt salpeters. Quecksilberoxydul nicht gelbweiß, sondern schwärzlich; sie fällt, mit schwefliger Säure erwärmt, Schwefel; sie entwickelt im Apparat von MARSH mit Zink und verdünnter Schwefelsäure Phosphorwasserstoffgas. — *Metaphosphorsäure:* Sie giebt mit salpeters. Baryt oder Silberoxyd einen weißen, in Salpetersäure löslichen Niederschlag. — *Schwefelsäure:* Sie giebt mit Barytsalzen einen nicht in Salzsäure löslichen Niederschlag. — *Salpetersäure:* Sie entfärbt Indiglösung beim Erhitzen; sie entwickelt beim Erhitzen mit Kupfer oder Quecksilber Stickoxydgas; sie giebt, mit Kalk übersättigt, filtrirt und abgedampft, salpeters. Kalk. — *Ammoniak:* Dieses entwickelt sich beim Uebersättigen mit Kali oder Kalk. — *Natron:* Nach dem Fällen der Phosphorsäure durch Barytwasser und des überschüssigen Baryts durch Schwefelsäure bleibt es beim Abdampfen des Filtrats als schwefels. Natron zurück. — *Kalk:* Sie wird durch Ammoniak gefällt; bei Gegenwart von Metaphosphorsäure bleibt jedoch das Gemisch klar, weil der metaphosphors. Kalk in metaphosphors. Ammoniak löslich ist, und wird erst nach einigen Tagen im Verhältniß, als sich gewöhnliche Phosphorsäure bildet, opalisirend, LIEBIG; aber Oxalsäure fällt

den Kalk aus dem Gemisch. — *Magnesia:* Fällung durch Ammoniak, besonders beim Erwärmen. — *Arsenige Säure:* Sie wird durch Schwefelwasserstoff sogleich gelb gefällt. — *Arsensäure:* Die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Säure giebt in einer verschlossenen Flasche nach 1 oder mehreren Tagen einen gelben Niederschlag; wurde sie zuvor mit schwefliger Säure gekocht, sogleich. Auch dient für arsenige und Arsensäure der Apparat von Marsh. — *Eisenoxyd:* Sie röthet Schwefelcyankalium. — *Bleioxyd* oder *Kupferoxyd:* Sie wird nach hinreichender Verdünnung durch Schwefelwasserstoff schwarzbraun gefällt. (Die Angabe von Runzler (*Br. Arch.* 208), daß das Blei durch Schwefelwasserstoff aus Phosphorsäure nicht gefällt werde, ist nicht gegründet.)

Die wässrige Phosphorsäure fällt Baryt-, Strontian- und Kalkwasser weiß, fällt nicht Chlorbarium- und Chlorstrontiumlösung und Eiweiß, und giebt mit salpeters. Silberoxyd bei Zusatz von wenig Ammoniak einen Niederschlag von lebhaft gelber Farbe. — Sie wird, wie auch die anderen Phosphorsäuren, durch Wasserstoff im Entstehungszustande nicht reducirt. — Sie hat in concentrirter Gestalt Syrupsdicke. Das spec. Gew. der reinen Säure $H^3.O^3.PO$ in flüssigem Zustand ist nach Schiff (*Ann. Pharm.* 113, 183; *J. B.* 1859, 41) 1,88, das der Lösungen bei 15° und einem Gehalt an $H^3.O^3.PO$

54 Proc.	1,3840	24 Proc.	1,1463	12 Proc.	1,0688
36 „	1,2338	18 „	1,1065	6 „	1,0333

Gehalt der wässrigen Phosphorsäure an wasserfreier Säure, P^2O^5, nach Watts (*Chem. News* 12, 160; *J. B.* 1865, 137):

Spec. Gew.	Proc. P^2O^5	Spec. Gew.	Proc. P^2O^5	Spec. Gew.	Proc. P^2O^5	Spec. Gew.	Proc. P^2O^5	Spec. Gew.	Proc. P^2O^5
1,508	49,60	1,392	40,86	1,293	32,71	1,185	22,07	1,081	10,44
1,492	48,41	1,384	40,12	1,285	31,94	1,173	20,91	1,073	9,53
1,476	47,10	1,376	39,66	1,276	31,03	1,162	19,73	1,066	8,62
1,464	45,63	1,369	39,21	1,268	30,13	1,153	18,81	1,056	7,39
1,453	45,38	1,356	38,00	1,257	29,16	1,144	17,89	1,047	6,17
1,442	44,13	1,347	37,37	1,247	28,24	1,136	16,95	1,031	4,15
1,434	43,95	1,339	36,74	1,236	27,30	1,124	15,64	1,022	3,03
1,426	43,28	1,328	36,15	1,226	26,36	1,113	14,33	1,014	1,91
1,418	42,61	1,315	34,82	1,211	24,79	1,109	13,25	1,006	0,79
1,401	41,60	1,302	33,49	1,197	23,23	1,095	12,18		

Nach Dalton halten 100 Th. Säure von 1,85 spec. Gew. 50, von 1,6 spec. Gew. 40, von 1,39 spec. Gew. 30, von 1,23 spec. Gew. 20, von 1,1 spec. Gew. 10 Th. wasserfreie Säure, P^2O^5.

b. Verbindungen mit Salzbasen. *Phosphorsaure Salze im Allgemeinen.* Die Affinität der Phosphorsäure gegen Basen ist größer, als die der Kohlensäure, Borsäure, unterphosphorigen und phosphorigen Säure. Die phosphors. Salze sind feuerbeständig, wenn die Basis fix ist, und meistens leicht zu glasigen Massen schmelzbar. — Kohle scheint die Verbindung der Phosphorsäure mit fixen Alkalien auch in starker Glühhitze nicht zu zersetzen, außer bei Gegenwart von Kieselsäure (I, 2, 95); die übrigen Salze zersetzt sie theils in Metalloxyd und freien Phosphor (Magnesia), theils in Metall und freien Phosphor (Bleioxyd), theils in Phosphormetall, wobei meistens zugleich ein Theil des Phosphors frei wird. — Die mit Kieselsäure gemengten phosphors. Erdalkalien verlieren beim Weißglühen im Kohlenoxydgase allen Phosphor durch Reduction, phosphors. Thonerde wird nur reducirt, wenn noch Kalk zugegen, phosphors. Eisen und Nickel halten auch bei Weißgluth Phosphor zurück.

SCHLOESING (*Bull. soc. chim.* [2] 2, 350; *J. B.* 1864, 692). Schmilzt man phosphors. Salze mit Borsäure auf der Kohle vor dem Löthrohr, bringt, wenn das Glas ruhig fließt, ein Stückchen feinen Clavierdrath hinein und bläst stark mit der innern Flamme, so bildet sich eine geschmolzene Kugel von magnetischem sprödem Phosphoreisen. Könnte hierbei die Basis des Salzes störend sein, so löst man in Salzsäure, sättigt die Lösung kalt mit Eisenoxydhydrat, erhitzt das Filtrat zum Kochen, und behandelt das hierdurch gefällte basisch phosphors. Eisenoxyd, wie oben, mit Borsäure und Clavierdrath. BERZELIUS. — Beim Erhitzen mit Kalium geben die phosphors. Salze Phosphorkalium. Erhitzt man daher ein phosphors. Salz in einer Glasröhre mit Kalium, entfernt nach dem Erkalten das überschüssige Kalium durch Quecksilber, und bläst feuchte Luft ein, oder befeuchtet den Rückstand mit Wasser, so entwickelt sich, durch den Geruch zu erkennendes, Phosphorwasserstoffgas. THÉNARD. VAUQUELIN. Statt des Kaliums kann man auch Natrium oder Magnesium anwenden. BUNSEN (*Ann. Pharm.* 138, 257; *J. B.* 1866, 783). — Alle phosphors. Salze sind durch Schwefelsäure zersetzbar. — Ein mit Vitriolöl befeuchteter Platindrath, in das fein gepulverte Salz getaucht, dann in der Löthrohrflamme erhitzt, ertheilt derselben eine, besonders im Dunkeln leicht wahrnehmbare, grüne Färbung. FUCHS. ERDMANN (*Schw.* 24, 130; 59, 96). — Abgesehen von den Salzen einiger Metaphosphorsäuren, sind die Verbindungen mit Ammoniak, Kali, Natron, Cäsiumoxyd und Rubidiumoxyd in Wasser löslich, in welchem Verhältniß auch Basis und Säure verbunden sind; die übrigen Salze dagegen, mit Ausnahme der neutralen Thalliumoxydulsalze, sind fast gar nicht in Wasser löslich, außer bei Ueberschuß von Phosphorsäure; auch lösen sie sich in verdünnter Salpetersäure; diese Auflösungen geben mit salpeters. oder essigs. Bleioxyd einen weißen pulvrigen Niederschlag von phosphors. Bleioxyd. Dieses schmilzt in der äußern Löthrohrflamme auf der Kohle zu einer Kugel, die beim Erkalten eckig erstarrt; es liefert mit Borax ein in der Hitze klares, beim Erkalten undurchsichtig und weiß werdendes Glas; es läßt bei heftigem Glühen mit Kohle Phosphor frei werden; in Wasser vertheilt und durch Hydrothiongas zersetzt, liefert es ein Filtrat, welches Phosphorsäure hält. — Den nicht in Wasser löslichen Salzen entzieht schmelzendes Kalihydrat oder kochende Kalilauge theils keine Säure (gesättigt-phosphors. Kalk), theils fast alle (Magnesia, Chromoxyd, Manganoxydul, Eisenoxyd).

a. *Metaphosphorsaure Salze.* Sie entstehen: 1. wenn man wässrige Metaphosphorsäure mit einer Basis zusammenbringt; — 2. wenn man Pyro- oder Orthophosphorsäure mit nicht mehr als 1 At. feuerbeständiger Basis auf je 1 At. in der Säure enthaltenem Phosphor glüht oder stark erhitzt; — 3. wenn man pyrophosphors. Natron in Schwefelkohlenstoffdampf glüht, W. MÜLLER (*Pogg.* 127, 404; *J. B.* 1866, 122); — 4. beim Einwirken von Phosphoroxychlorid auf Salze der organischen Säuren, namentlich auf essigs. Natron und essigs. Baryt. $3(Na.O.C^2H^3O) + PO.Cl^3 = C^4H^3O.Cl$ (Chloracetyl) + $C^4H^6O^3$ (Essigsäureanhydrid) + $2NaCl + Na.O.PO^2$. GEUTHER (*Ann. Pharm.* 123, 113; *J. B.* 1862, 234). Nach GLADSTONE (*Chem. Soc. J.* [2] 5, 435; *J. B.* 1867, 146) wahrscheinlich auch beim Einwirken von Phosphoroxychlorid auf wasserfreies Kali oder anderthalb-kohlens. Ammoniak ($PO.Cl^3 + 2K^2O = 3KCl + K.O.PO^2$), aber nach GEUTHER nicht beim Erwärmen von überschüssigem Phosphoroxychlorid mit Barythydrat, wo $^2/_3$-gesättigter orthophosphors. Baryt erzeugt wird.

Die metaphosphors. Salze, von denen 5 verschiedene Modificationen bekannt sind, halten sämmtlich auf je 1 At. Phosphorsäureradical 1 At. einwerthiges oder die entsprechende Menge eines mehrwerthigen Metalls. Die verschiedenen Modificationen sind also mit einander polymer. S. die Ableitung I, 2, 121. — Die löslichen Salze reagiren neutral oder schwach sauer.

α. Monometaphosphorsaure Salze, M.O.PO.O. — Es sind nur Salze der Alkalien bekannt. Das Ammoniaksalz entsteht durch längeres Erhitzen von dimetaphosphors. Ammoniak auf 200 bis 250°; das Kalisalz bildet sich immer, wenn gleiche Atome Kali und Phosphorsäure (also auch irgend ein anderes metaphosphors. Kalisalz) glühend zusammengeschmolzen werden; das Natronsalz bildet sich bei allmählich gesteigertem Erhitzen von Natron mit etwas überschüssiger Phosphorsäure, ferner neben trimetaphosphors. Natron, wenn phosphors. Natronammoniak [oder drittelgesättigtes orthophosphors. oder halbgesättigtes pyrophosphors. Natron ?] bis zum Aufhören der sauren Reaction, aber nicht bis zum Schmelzen erhitzt wird. Die von MADDRELL (*Phil. Mag.* [3] 30, 322; *J. B.* 1847 u. 1848, 355) durch Zusammenschmelzen von chlors. Kali oder salpeters. Natron mit überschüssiger syrupdicker Phosphorsäure und starkes Glühen erhaltenen Salze sind ebenfalls monometaphosphorsaure. — Die monometaphosphors. Salze sind unlöslich in Wasser; sie bilden, da die Säure einbasisch ist, keine Doppelsalze. Wird metaphosphors. Kali mit metaphosphors. Natron zusammengeschmolzen, so entsteht kein monometaphosphors. Salz. FLEITMANN.

β. Dimetaphosphorsaure Salze, $\overset{M.O.}{M.O.PO.O.PO.O.}$ — Sie entstehen beim Erhitzen überschüssiger Phosphorsäure mit den Oxyden oder den salpeters. und anderen Salzen von Kupferoxyd, Manganoxydul oder Zinkoxyd über 316°, MADDRELL, auf etwa 350°. FLEITMANN. Die Salze der Alkalien, welche man durch Zersetzen des Kupfersalzes mittelst Schwefelalkalien erhält, sind leicht löslich und krystallisirbar, die aus diesen erhaltenen anderen Salze schwer löslich oder unlöslich in Wasser. In den zahlreichen Doppelsalzen sind durch die verschiedenen Metalle gleich viel Atome Wasserstoff vertreten. — Ob die in gleicher Weise wie das Kupfersalz dargestellten anderen MADDRELL'schen Salze ebenfalls dimetaphosphors. sind, ist nicht ermittelt, da es nur bei den obigen drei Metallsalzen gelang, die Säure auf andere Basen zu übertragen. FLEITMANN.

γ. Trimetaphosphorsaure Salze, $M.2\begin{pmatrix}M.O.\\O.PO\end{pmatrix}.O.PO.O.$ — Das Natronsalz, aus welchem man durch Wechselzersetzung die Salze anderer Metalle darstellen kann, entsteht, zugleich mit etwas hexametaphosphors. Natron, bei sehr langsamem Abkühlen von geschmolzenem metaphosphors. Natron, und neben monometaphosphors. Natron, bei mäßigem Erhitzen von phosphors. Natron-Ammoniak bis zum Aufhören der sauren Reaction. — Sämmtliche Salze der Trimetaphosphorsäure sind in Wasser löslich und krystallisirbar. In den Doppelsalzen sind 2 At. Wasserstoff durch das eine und 1 At. durch das andere Metall vertreten. FLEITMANN u. HENNEBERG.

δ. Tetrametaphosphorsaure Salze, $M.3\begin{pmatrix}M.O.\\O.PO\end{pmatrix}.O.PO.O.$ — Entstehen beim Erhitzen von Bleioxyd, Wismuthoxyd oder Kadmiumoxyd oder einer Mischung von gleichen Atomen dimetaphosphors. Kupferoxyd und dimetaphosphors. Natron mit überschüssiger Phosphorsäure auf etwa 300°. Auch beim Zusammenschmelzen von 1 At. dimetaphosphors. Kupferoxyd mit mehr als 1 At. dimetaphosphors. Natron und langsamem Erkalten bildet sich

neben trimetaphosphors. Natron und dimetaphosphors. Kupferoxyd ein tetrametaphosphors. Doppelsalz, in welchem 2 At. Wasserstoff durch Kupfer, die beiden anderen durch Natrium ersetzt sind. Das tetrametaphosphors. Natron, durch Zersetzen eines jener Salze mittelst Schwefelnatrium erhalten, bildet mit wenig Wasser eine kautschukähnlich zähe, elastische, mit viel Wasser eine schleimige, unfiltrirbare Masse. Die Lösungen der unkrystallisirbaren Alkalisalze geben mit den Erdalkalien elastische Niederschläge, die bei längerem Stehen in drittelgesättigte orthophosphors. Salze übergehen. Fleitmann.

ε. *Hexametaphosphorsaure Salze*, $M.5\begin{pmatrix} M.O. \\ O.PO \end{pmatrix}.O.PO.O.$ — Die Hexametaphosphorsäure entsteht 1. beim Glühen von Phosphorsäurehydrat; — 2. beim raschen Abkühlen von geschmolzenem metaphosphors. Natron; — 3. beim Zusammenschmelzen von Silberoxyd mit überschüssiger Phosphorsäure. — Das Natronsalz ist unkrystallisirbar und zerfließt an der Luft. Das Silbersalz ist unlöslich. Es lassen sich Doppelsalze darstellen, in denen sich die verschiedenen Basen wie 1 : 5 verhalten. Fleitmann. — Das Natronsalz giebt mit Chlorbarium einen gallertartig flockigen Niederschlag, der durch Kochen in $^1/_3$-gesättigten orthophosphors. Baryt übergeht; es erzeugt mit vielen Erd- und Metallsalzen ölartige oder terpentinartige Niederschläge, oder solche, die durch Schütteln und längeres Stehen oder durch Kochen diese Consistenz annehmen. Graham. — Die Niederschläge mit Erd- und Metallsalzen sind meistens im Ueberschusse des Natronsalzes löslich; die durch Schütteln oder Kochen öl- oder harzartig gewordenen Niederschläge sind vielleicht schon theilweise verändert, da die überstehende Flüssigkeit sauer reagirt und beim Silbersalze sich um die Hälfte mehr Silber fand, als der Formel des metaphosphors. Salzes entspricht. H. Rose. — Das frisch gefällte und rasch ausgewaschene Silbersalz hat dagegen die Zusammensetzung der metaphosphors. Salze. Fleitmann (*Pogg.* 76, 8).

Einige metaphosphorsaure Salze sind wasserfrei; die meisten enthalten Krystallwasser. — In einigen Fällen konnten die Säuren abgeschieden und durch Neutralisiren mit Basen wieder die ursprünglichen Salze erhalten werden. — Die löslichen Salze halten sich in wässriger Lösung in der Kälte lange Zeit unverändert, gehen aber beim Kochen allmählich in drittelgesättigte orthophosphors. Salze über. — Alle metaphosphors. Salze werden durch Erhitzen mit Wasser auf 280° in $^1/_3$-gesättigtes orthophosphors. Salz oder in gesättigtes und freie Orthophosphorsäure umgewandelt. Reynoso (*Compt. rend.* 34, 795; *J. B.* 1852, 318). — Durch Kochen mit Säuren werden die löslichen wie die unlöslichen Salze unter Umwandlung der Metaphosphorsäure in Orthophosphorsäure zersetzt. — Die unlöslichen dimetaphosphors. Metallsalze werden durch verdünnte Salz- und Salpetersäure wenig angegriffen, durch kochendes Vitriolöl aber vollständig zersetzt. Maddrell. — Schmelzen mit überschüssigem Alkali verwandelt die metaphosphors. Salze in orthophosphorsaure.

b. *Pyrophosphorsaure Salze.* *Diphosphorsaure Salze.*

Sie entstehen: 1. beim Zusammenbringen von wässriger Pyrophosphorsäure mit einer Salzbasis; — 2. beim Glühen von 1. At. Meta- oder

Orthophosphorsäure mit 2 At. einer einatomigen, oder der entsprechenden Menge einer mehratomigen Salzbasis; — 3. bei anhaltendem Erhitzen von zweidrittelgesättigtem orthophosphors. Natron auf 240°, H. ROSE: — 4. beim Erhitzen eines Salzes mit überschüssiger Phosphorsäure auf eine Temperatur, die zur Bildung dimetaphosphors. Salzes nicht hoch genug ist, H. ROSE; — 5. Beim Erhitzen von zweidrittelgesättigtem orthophosphors. Silberoxyd auf 170°, SCHWARZENBERG (*Ann. Pharm.* 65, 161; *J. B.* 1847 u. 1848, 345), oder längerem Erhitzen (auf welche Temperatur?) einer Lösung von gesättigtem orthophosphors. Silberoxyd in Phosphorsäure und Fällen mit Aether, HURTZIG u. GEUTHER (*Ann. Pharm.* 111, 159; *J. B.* 1859, 76), erhält man pyrophosphors. Silberoxyd. — In den pyrophosphors. Salzen sind entweder alle 4 Wasserstoffatome der Diphosphorsäure durch Metall vertreten, *gesättigte pyrophosphors. Salze*, $M^2.O^2.PO.O.PO.O^2.M^2$, oder nur 2 At., *halbgesättigte pyrophosphorsaure Salze*, $M^2.O^2.PO.O.PO.O^2.H^2$. Die löslichen gesättigten Salze reagiren schwach alkalisch; die halbgesättigten schwach sauer; beide fällen Chlorbarium und salpeters. Silberoxyd weiß, und zwar letzteres als schweres Pulver. GRAHAM. Für das gesättigte Salz ist die Grenze der Reaction bei einem Gehalt der Lösung von 1/160000 Pyrophosphorsäure. LASSAIGNE (*J. Chim. méd.* 8, 523).

Viele unlösliche pyrophosphors. Salze, z. B. pyrophosphors. Eisenoxyd und -Oxydul, Kupferoxyd, Zinkoxyd, Quecksilberoxydul, Bleioxyd, Silberoxyd (nicht Quecksilberoxyd oder Chromoxyd) sind in überschüssigem pyrophosphors. Natron löslich; durch Zusatz von Schwefelsäure werden sie aus der Lösung zuerst gefällt und durch mehr Säure wieder gelöst. Pyrophosphors. Eisenoxydul, Eisenoxyd, Kupferoxyd, Zinkoxyd werden beim Erhitzen der Lösung in möglichst wenig Schwefelsäure mit der Zusammensetzung der gesättigten pyrophosphors. Salze gefällt, lösen sich dann aber nicht mehr in überschüssiger Lösung von pyrophosphors. Natron oder von Salzen des entsprechenden Metalles, auch nicht mehr in verdünnter Schwefelsäure. GLADSTONE (*Chem. Soc. J.* [2] 5, 435; *J. B.* 1867, 146). — Die gesättigten pyrophosphors. Salze der schweren Metalloxyde verändern sich beim Kochen mit Wasser oder neutralen Salzlösungen nicht. GLADSTONE. Die Lösungen der pyrophosphors. Alkalien werden weder durch jahrelanges Stehen noch durch Kochen für sich verändert. H. ROSE. — Durch Erhitzen mit Wasser auf 280° werden sie in zweidrittelgesättigte orthophosphors. Salze verwandelt, solche Salze dagegen, welche ein unlösliches orthophosphors. Salz geben können in saures phosphors. Salz, freie Phosphorsäure und gesättigtes orthophosphors. Salz oder in die beiden letzten Producte allein. REYNOSO. — Beim Kochen von wässrigem pyrophosphors. Natron mit Schwefelblumen entsteht unter vorübergehender Braunfärbung und Schwefelwasserstoffentwicklung Orthophosphorsäure und unterschwefligs. Salz. GIRARD (*Compt. rend.* 56, 797; *J. B.* 1863, 147). — Durch Kochen mit Säuren, am besten mit Vitriolöl, WEBER (*Pogg.* 76, 21), wird die Säure der Salze in Orthophosphorsäure umgewandelt. — Durch Weißglühen im Wasserstoffstrom werden die pyrophosphors. Salze mit durch Wasserstoff nicht reducirbarer Basis in gesättigte orthophosphors. Salze umgewandelt, wobei die überschüssige Phosphorsäure theils als solche verdampft, theils in phosphorige Säure, Phosphorwasserstoff und amorphen Phosphor zerfällt; bei den Salzen der reducirbaren

Metalle bildet sich, je nachdem sie schon für sich oder erst durch Wasserstoff reducirt werden, neben Wasser, Phosphorsäure und anderen Phosphorverbindungen Metall oder Phosphormetall. STRUVE (*N. Petersb. Akad. Bull.* 1, 239; *J. B.* 1860, 73). Durch Glühen mit kohlens. Alkali werden die pyrophosphors. Salze in orthophosphors. umgewandelt, vollständig jedoch nur diejenigen, welche ihre Säure ganz an das Alkali abtreten. H. ROSE.

Durch Zusammenschmelzen von metaphosphors. Natron mit pyrophosphors. oder gesättigtem orthophosphors. Natron erhielten FLEITMANN u. HENNEBERG eigenthümliche Salze, die in ihren Reactionen zwischen den metaphosphors. und pyrophosphors. stehen und die sich als Salze condensirter Phosphorsäuren, ähnlich der Diphosphorsäure, betrachten lassen. Vgl. 1, 2, 121.

a. Tetraphosphorsaure Salze. Sesquiphosphorsaure Salze, FLEITMANN u. HENNEBERG. $M^6.O^6.P^4O^7 = M.4\begin{pmatrix} M.O \\ O.PO \end{pmatrix}.O.M.$ — Das Natronsalz entsteht beim Zusammenschmelzen von 1 Atom hexametaphosphorsaurem mit 3 At. pyrophosphorsaurem oder 2 At. orthophosphorsaurem Natron. $Na^6.O^6.P^6O^{12} + 3Na^4.O^4.P^2O^3 = 3Na^6.O^6.P^4O^7$, oder $Na^6.O^6.P^6O^{12} + 2Na^3.O^3.PO = 2Na^6.O^6.P^4O^7$. Man zieht das gepulverte Salz mit heißem Wasser aus und läßt krystallisiren. Bei längerem Erwärmen bildet sich leicht orthophosphors. Salz, wobei die anfangs schwach alkalische Lösung sauer wird. Ein saures Salz darzustellen gelang nicht. Durch Wechselzersetzung mit dem Natronsalze erhält man die Salze anderer Metalle. Daß auf diese Weise ein Silbersalz und Magnesiasalz von dem Natronsalze entsprechender Zusammensetzung sich bilden, spricht für die Eigenthümlichkeit der Tetraphosphorsäure, da Hexametaphosphorsäure, wenn sie in dem Salze enthalten wäre, mit Magnesiasalzen keinen und mit Silbersalzen einen im Ueberschusse des Fällungsmittels löslichen Niederschlag geben würde. — GERHARDT (*Compt. rend. des trav. chim.* 1849, 12) hielt das mit 18 At. Wasser krystallisirende Natronsalz für ein saures Salz der Pyrophosphorsäure; aber das Salz verliert schon beim Stehen über Schwefelsäure alles Wasser; dasselbe ist also nicht zum Theil der Säure zuzurechnen. KRAUT u. UELSMANN (*Ann. Pharm.* 118, 99; *J. B.* 1861, 112).

β. Dekaphosphorsaure Salze. $M^{12}.O^{12}.P^{10}O^{19} = M.10\begin{pmatrix} M.O \\ O.PO \end{pmatrix}.O.M.$ Das Natronsalz entsteht beim Zusammenschmelzen von 4 At. hexametaphosphors. und 3 At. pyrophosphors. Natron. $4Na^6.O^6.P^6O^{12} + 3Na^4.O^4.P^2O^3 = 3Na^{12}.O^{12}.P^{10}O^{19}$.

c. *Orthophosphorsaure Salze.* Sie entstehen beim Zusammenbringen der Orthophosphorsäure mit Basen und beim Glühen von Meta- oder Pyrophosphorsäure oder deren Salzen mit überschüssiger Basis, oder beim Erhitzen derselben mit Wasser auf 280°. In ihnen sind entweder alle drei Wasserstoffatome der Säure durch Metall vertreten, ($^3/_3$) *gesättigte* oder *normale Salze*, früher drittelphosphors., GMELIN, oder basische genannt, $M^3.O^3.PO$, — oder 2 At., $^2/_3$-*gesättigte Salze*, früher halbphosphors. oder neutrale genannt, $M^2.O^2.PO.O.H$, — oder nur 1 At., $^1/_3$-*gesättigte Salze*, früher einfachphosphors. oder saure genannt, $M.O.PO.O^2.H^2$. In den gesättigten und in den zweidrittelgesättigten Salzen sind die Wasserstoffatome mitunter durch verschiedene Metalle vertreten. Die gesättigten Alkalisalze reagiren stark, die zweidrittelgesättigten schwach alkalisch; die eindrittelgesättigten reagiren sauer. Die gesättigten phosphors. Salze erleiden durch Glühen keine Veränderung; die zweidrittelgesättigten werden dabei durch Wasser-

verlust in pyrophosphors. Salze verwandelt, $2M^2H.O^3.PO - H^2O = M^4.O^4.P^2O^3$; die eindrittelgesättigten werden durch Glühen zu metaphosphors. Salzen; $MH^2.O^3.PO - H^2O = M.O.PO^2$. GRAHAM. — Alle löslichen orthophosphors. Salze fällen ein Gemisch aus Bittersalz, Salmiak und Ammoniak weiß, die Bleisalze weiß und das salpeters. Silberoxyd citrongelb; die gesättigten und die $^2/_3$-gesättigten, nicht die $^1/_3$-gesättigten fällen wässriges Chlorbarium. Sie fällen Baryt- und Kalk-Wasser. Die nicht in Wasser löslichen Salze lösen sich fast ausnahmslos in Salpetersäure; Essigsäure löst die meisten, jedoch schwieriger, und das Bleisalz kaum, das Thonerde-, Eisenoxydsalz und das phosphors. Uranoxyd-Ammoniak gar nicht. Auch in wässrigen Ammoniaksalzen, besonders in Salmiak, lösen sie sich ein wenig. Ammoniak schlägt sie sowohl aus den Lösungen in Säuren, als auch größtentheils aus denen in Ammoniaksalzen nieder. Ihre salpetersaure Lösung fällt, wenn sie keinen zu großen Ueberschuß von Salpetersäure hält, ebenfalls die Bleisalze weiß und die Silbersalze gelb, welche Niederschläge bei behutsamem Zusatz von Ammoniak, nicht ganz bis zur Neutralisation der Säure, zunehmen. Auch die stark salpeters. Lösung sämmtlicher orthophosphors. Salze fällt aus mit überschüssiger Salpetersäure versetztem und erwärmtem molybdäns. Ammoniak einen gelben pulvrigen Niederschlag.

Phosphor und Wasserstoff.

A. *Wasserstoffphosphor.* P^3H?

Bildet sich nach COMMAILLE bei Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf gewöhnlichen, nicht auf amorphen Phosphor. — Mit Ammoniakflüssigkeit von 0,93 spec. Gew. übergossener Phosphor wird im Licht unter Entwicklung von Wasserstoff und Phosphorwasserstoff in Wasserstoffphosphor umgewandelt, wobei er sich durch seine ganze Masse schwarz färbt. (In schwächerer Ammoniakflüssigkeit von 0,971 spec. Gew. wird der Phosphor unter schwacher Gasentwicklung zerreiblich, blättrig, düstergelb, mit broncegrüner Haut bedeckt, nach dem Zerreiben grünlichgelb). Der Wasserstoffphosphor raucht und leuchtet nicht an der Luft, ändert im Licht oder im Wasser von 95° seine Farbe nicht und schmilzt in letzterem nicht. Er entzündet sich nicht beim Reiben und kann daher trocken gepulvert werden. Er enthält im Mittel 0,994 Proc. Wasserstoff, berechnet für P^3H = 1,03 Proc.

Beim Kochen mit Wasser entwickelt er kein Gas, aber etwas weißen Rauch; das abdestillirte Wasser ist kaum merklich alkalisch, das zurückbleibende schwach sauer. — Vitriolöl wirkt in der Kälte nicht ein; beim Kochen löst es den Wasserstoffphosphor unter Bildung von Phosphorsulphür und Abscheidung von Schwefel. — Salpetersäure greift ihn schon in der Kälte lebhaft an, aber ohne Entzündung. — Kalte concentrirte Kalilauge bewirkt bald aufhörende Gasentwicklung; beim Erhitzen entwickelt sich wieder Wasserstoff mit Phosphordampf. — Aetzbaryt entwickelt beim Erhitzen kein Ammoniak. — Beim Zusammenreiben mit chlors. Kali entsteht heftige Explosion. — Aus Kupfervitriollösung fällt er schwarzes Phosphorkupfer, aber kein metallisches Kupfer. — Beim Erhitzen mit fein zertheiltem Silber bilden sich schwarzes Phosphorsilber und Wasserstoff. COMMAILLE (*Compt. rend.* 68, 263).

Nach BLONDLOT, I, 2, 100, entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf gewöhnlichen Phosphor amorpher Phosphor. — Nach FLÜCKIGER (*Pharm. Vierteljahrsschr.* 12, 321; *J. B.* 1863, 173) bildet wässriges Ammoniak beim Erhitzen mit gewöhnlichem Phosphor (auf amorphen wirkt es nicht ein) Phosphorwasserstoffgas und „*Phosphoroxydammoniak*“, weingeistiges Ammoniak bewirkt an den Wänden der Röhre Absatz einer tiefschwarzen metallischen Haut von Phosphoroxydammoniak, die durch kochende Schwefelsäure und Kalilauge nicht angegriffen wird.

B. *Wasserstoffphosphor.* P^2H?

Bildung. 1. Beim Zersetzen von Phosphorcalcium durch Salzsäure oder Wasser. P. THÉNARD, H. ROSE (*Pogg.* 12, 549). — 2. Bei der Zersetzung des flüssigen Phosphorwasserstoffs durch Licht, durch Salzsäure, durch flüchtige Chloride und viele andere, namentlich pulverförmige Körper. P. THÉNARD. — 3. Bei der Einwirkung von Licht, LE VERRIER, von den unter 2 aufgeführten Agentien oder von etwas mit Kohlensäure gemischter Luft auf selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas oder vielmehr auf den darin enthaltenen flüssigen Phosphorwasserstoff. P. THÉNARD. — 4. Bei Einwirkung von mit Kohlensäure gemischtem Chlorgas auf überschüssiges Phosphorwasserstoffgas. LE VERRIER. — 5. Bei der Zersetzung von Zweifachjodphosphor durch Wasser (?). Heißes Wasser bewirkt unter Entwicklung von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas die Zersetzung sogleich, kaltes Wasser, welches den Jodphosphor klar löst, erst allmählich; wahrscheinlich nach der Gleichung $20PJ^2 + 45H^2O = 2P^2H + 2PH^3 + 3H^3.O^3.PO + 11H^2.O^2.PHO + 40HJ$; die Ausbeute beträgt 1,9 bis 2,3 Proc. des Jodphosphors. RÜDORFF (*Pogg.* 128, 463; *J. B.* 1866, 114). — Nach HITTORF bildet sich hierbei amorpher Phosphor. (I, 2, 99).

Darstellung. 1. Man löst Phosphorcalcium bei Luftabschluß in heißer concentrirter Salzsäure, wäscht den nach Beendigung der Gasentwicklung gebliebenen unlöslichen Rückstand und trocknet ihn im luftleeren Raum. $5CaP + 10HCl = P^2H + 3PH^3 + 5CaCl^2$. Wahrscheinlich entsteht zuerst flüssiger Phosphorwasserstoff PH^2, der sich in Gegenwart von Salzsäure sofort in P^2H und PH^3 zersetzt. P. THÉNARD. — 2. Man leitet selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas mittelst eines weiten Rohres in concentrirte Salzsäure. P. THÉNARD. — 3. Phosphorwasserstoffgas, durch mäßiges Erhitzen von Phosphor mit Kalkbrei erhalten, über ausgekochtem, noch warmem Wasser aufgefangen und in Flaschen, deren Hals sich unter Wasser befindet, dem lebhaften Tageslichte ausgesetzt, setzt gelbe Flocken ab, welche, sobald sie nicht mehr zunehmen, und das Gas seine leichte Entzündlichkeit verloren hat, gesammelt und vom darüber stehenden Wasser durch Decantiren desselben und Trocknen unter 50° befreit werden. Wirkt Sonnenlicht ein, so ist der Absatz weniger schön gelb. LE VERRIER. — 4. Leitet man ein Gemenge von gleichen Maßen Chlor- und kohlensaurem Gas in überschüssiges Phosphorwasserstoffgas, so entsteht derselbe Absatz, jedoch so fein vertheilt, daß er sich nicht sammeln läßt; reines Chlor bewirkt zu hohe Temperatur und dadurch Absonderung von reinem Phosphor. LE VERRIER.

Eigenschaften. Reiner und frisch bereiteter Wasserstoffphosphor ist kanariengelb, geruchlos, P. THÉNARD, grüngelb, nach Phosphor riechend, geschmacklos, schwerer als Wasser, LE VERRIER. (*Ann. Chim. Phys.* 60, 175).

			P. THÉNARD. Mittel.
2 P	62	98,41	98,58
H	1	1,59	1,59
P^2H	63	100,00	100,17

LE VERRIER hatte die Zusammensetzung PH gefunden.

Zersetzungen. Das gelbe Pulver, welches sich nach H. ROSE bei der Zersetzung des Phosphorkaliums durch Wasser abscheidet, kommt erst bei einer Hitze in Fluß, bei welcher sich Phosphor sublimirt, und entwickelt dabei Wasserstoffgas. MAGNUS (*Pogg.* 17, 527). — Der Wasserstoffphosphor zer-

fällt im Kohlensäurestrom erst über 175° in Wasserstoffgas und Phosphor. Unter ausgekochtem Wasser dem Sonnenlichte dargeboten. verschwindet er allmählich durch Zersetzung von Wasser unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Bildung von Säure. Entflammt sich an der Luft erst über 140 bis 150°, je nach seiner Zertheilung. LE VERRIER. Beim Erhitzen in einer Wasserstoffatmosphäre beginnt er noch unter dem Siedepunct des Phosphors sich zu zersetzen; er färbt sich orangeroth und entwickelt Phosphorwasserstoffgas; in stärkerer Hitze destillirt Phosphor; die Masse färbt sich schwarzgrau und verschwindet zuletzt gänzlich. Er entzündet sich durch einen Schlag mit dem Hammer auf dem Amboß oder durch Erhitzen auf 100°. — Vitriolöl, Chlor, die Säuren des Chlors, Phosphorchlorid. Salpetersäure zersetzen ihn augenblicklich; Phosphorchlorür, Zinnchlorid und Titanchlorid wirken nicht ein: wässriges Chlor bildet Phosphorsäure und Salzsäure. P. THÉNARD. — Chlor bildet Chlorphosphor und Salzsäure. — Ein Tropfen concentrirter Salpetersäure entzündet ihn unter Bildung einer langen Flamme; verdünnte Salpetersäure löst ihn bei 30 bis 40°. LE VERRIER. — Weingeistiges Kali löst ihn unter Entwicklung von wasserstoffhaltigem Phosphorwasserstoff zur rothen Flüssigkeit. die mit Wasser einen schmutzig gelben Niederschlag, mit Säuren LE VERRIER's gelbes Phosphoroxydhydrat giebt. und für sich bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Stunden, beim Erwärmen sogleich sich entfärbt, fast reines Wasserstoffgas und unterphosphorigs. Salz gebend. Mit chlors. Kali verpufft er heftig durch Schlag oder schwaches Erhitzen; mit Silberoxyd und gefälltem Quecksilberoxyd verpufft er durch einen Schlag schwächer, mit Kupferoxyd beim Erhitzen oft außerordentlich heftig. Aus Kupfervitriollösung fällt er schwarzes Phosphorkupfer und metallisches Kupfer. P. THENARD. — Er wird durch Kupfer- und Silbersalze zersetzt. LE VERRIER. Er ist unlöslich in Wasser und Weingeist, LE VERRIER. in keiner Flüssigkeit außer flüssigem Phosphorwasserstoff ohne Zersetzung löslich. P. THÉNARD.

Der durch Behandlung des Rückstandes von der Bereitung selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffs mit Salzsäure erhaltene blattgrüne Wasserstoffphosphor scheint dieselbe Zusammensetzung wie der gelbe zu haben. Durch langes Kochen mit Salzsäure verändert er seine Farbe und seine Eigenschaften nicht. Gegen weingeistiges Kali und beim Erhitzen verhält er sich wie der gelbe Wasserstoffphosphor, hinterläßt aber dabei einen Rückstand von Phosphorsäure. P. THÉNARD (*Ann. Chim. Phys.* [3] 14, 5).

C. *Krystallischer Wasserstoffphosphor* P^2H^3? G. JANSSEN (*Répert. Chim. appl.* 3, 393) will beim Kochen von Phosphor mit Kalkmilch einen in übereinandergelagerten hexagonalen Prismen krystallisirten, sehr explosiven Wasserstoffphosphor erhalten haben, der bei der geringsten Temperaturerhöhung in Wasserstoffphosphor P^2H und flüssigen Phosphorwasserstoff PH^2 sich zersetze.

D. *Flüssiger Phosphorwasserstoff.* PH^2.

Bildung. Bei der Zersetzung des Phosphorcalciums durch Wasser. — Der durch Einwirkung von Phosphordampf auf rothglühenden Kalk entstandene Körper hat die Zusammensetzung $Ca^2.O^4.P^2O^3 + 5CaP$. Bei der Einwirkung von Wasser findet zunächst wahrscheinlich die Umsetzung $5CaP + 5H^2O = 5CaO + 5PH^2$ statt; der flüssige Phosphorwasserstoff zersetzt sich meist weiter zu Phosphorwasserstoffgas und festem Wasserstoffphosphor, $5PH^2 = 3PH^3 + P^2H$; der kleine unzersetzt gebliebene Antheil flüssigen Phosphorwasserstoffs verdampft im Phosphorwasserstoff-

gase, welches er dadurch selbstentzündlich macht, und kann nur durch Erkältung desselben gewonnen werden. Nach dieser Bildungs- und Zersetzungsweise läßt sich vermuthen, daß seine wirkliche Zusammensetzung nicht PH^2, sondern P^5H^{10} ist. P. Thénard.

Darstellung. Man fügt in den mittleren Tubus einer dreihalsigen Woulf'schen Flasche eine 0,01 Meter weite Glasröhre, so daß sie fast bis auf den Boden reicht. In den zweiten Tubus wird eine zweimal rechtwinklig gebogene Glasröhre befestigt, die in Wasser taucht und als Sicherheitsröhre dient. In den dritten wird eine U-förmige Röhre gesteckt, welche in eine Kältemischung eintaucht. Der aus der Kältemischung hervorragende Theil ist in einen wenig spitzen Winkel gebogen und nahe am Ende an zwei nicht weit von einander entfernten Stellen ausgezogen. Man füllt dann die Flasche zu 2/3 mit Wasser, stellt sie in ein 60° bis 70° warmes Wasserbad, verschließt die zuletzt erwähnte Röhre und wirft durch die mittlere einige Stückchen Phosphorcalcium in die Flasche. Das entwickelte Gas entzündet sich und treibt die Luft aus der Sicherheitsröhre aus. Man öffnet nun die U-förmige Röhre und bringt ungefähr 30 Gramm Phosphorcalcium allmählich in die Flasche; nach einigen Minuten sieht man Tropfen sich in dem Theile der Röhre sammeln, welcher der Flasche am nächsten ist. Die Operation muß nach 15 oder 30 Minuten unterbrochen werden, da sich neben dem Phosphorwasserstoff auch Eis in der Röhre sammelt und sie oft verstopft. Die Röhre wird nun an der dem Ende zugekehrten eingeengten Stelle zugeschmolzen, dann aus der Flasche gezogen und bei verschlossener Oeffnung mit der Hand erwärmt, so daß die durch Eis getrennten Theilchen der Flüssigkeit zusammenlaufen können, und darauf wieder in die Kältemischung gestellt, damit das Wasser erstarrt und nicht etwa zurückläuft. Nun läßt man die Flüssigkeit in das zugeschmolzene Ende fließen und verschließt den andern Hals der Röhre mit dem Löthrohr. P. Thénard. Eine gute Operation liefert ungefähr 2 Gramm Flüssigkeit.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit; wird bei — 20° noch nicht fest; scheint sich bei 30 oder 40° zu verflüchtigen und zugleich zerzetzt zu werden. Stark lichtbrechend. In Wasser unlöslich. Weingeist und Terpentinöl scheinen sie aufzulösen, die Lösung wird aber schnell zersetzt. Entzündet sich an der Luft sofort und brennt mit heller weißer Flamme und dickem weißem Rauch. Ertheilt die leichte Entzündlichkeit dem 500-fachen seines Gewichtes von schwerentzündlichem Phosphorwasserstoffgas. Alle brennbaren Gase werden durch Beimengung von flüssigem Phosphorwasserstoff selbstentzündlich.

			P. Thénard. Mittel.
P	31	93,94	93,94
2 H	2	6,06	6,06
PH^2	33	100,00	100,00

Die Zusammensetzung wurde durch Messung des bei der Zersetzung im Sonnenlichte entwickelten Phosphorwasserstoffgases ermittelt.

Zersetzungen. Durch das Licht in festen Wasserstoffphosphor (P^2H) und Phosphorwasserstoffgas. $5PH^2 = P^2H + 3PH^3$. — Wird ferner wie Wasserstoffhyperoxyd durch Berührung mit verschiedenen Körpern zersetzt. Eine unbegränzte Menge flüssiger Phosphorwasserstoff wird durch 1 Cubikcentimeter Salzsäuregas zersetzt. P. Thénard.

E. *Phosphorwasserstoffgas.* PH^3.

Phosphorluft, phosphorhaltiges, gephosphortes Wasserstoffgas.

Bildung. Wenn Phosphor und Wasserstoff im Augenblick, wo beide oder wenigstens der Wasserstoff allein aus anderen Verbindungen austreten, mit einander in Berührung sind. Hat der Wasserstoff einmal Gasgestalt angenommen, so ist er dieser Verbindung nicht mehr fähig. — Schmilzt man Phosphor längere Zeit in Wasserstoffgas, so verbreiten sich nur Phosphordämpfe in demselben, und ertheilen ihm Knoblauchgeruch und die Eigenschaft, in Berührung mit Sauerstoffgas zu leuchten, ohne daß eine chemische Verbindung zwischen Phosphor und Wasserstoff erfolgt. FOURCROY u. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 21, 202). — Es bildet sich Phosphorwasserstoffgas: 1. Beim Erhitzen des Hydrats der phosphorigen Säure, H. DAVY, und der unterphosphorigen Säure, DULONG. — 2. Beim Auflösen von Zink oder Eisen in wässriger phosphoriger Säure, BERZELIUS, oder von Zink in einem Gemisch von phosphoriger und Schwefelsäure. WÖHLER. — 3. Beim Kochen von Phosphor mit Kalihydrat und Weingeist entwickelt sich schwerentzündliches Gas, mit Wasserstoffgas und Weingeistdampf gemengt, und es bleibt neben überschüssigem Kali unterphosphorigs. und wenig phosphors. Kali. H. ROSE. — GROTTHUSS (*Ann. Chim.* 64, 32; *N. Gehl.* 5, 608; *Schw.* 32, 274) hatte dieses Gemenge für ein eigenthümliches Gas, *Phosphorkohlenwasserstoffgas*, gehalten. — 4. Bei der Zersetzung des Phosphorcalciums durch concentrirte Salzsäure. — 5. Beim Erhitzen von Phosphor mit syrupdicker Phosphorsäure auf 200° geht letztere zunächst in unterphosphorige Säure über, welche theilweise in phosphorige Säure und Phosphorwasserstoff zerfällt. OPPENHEIM (*Bull. soc. chim.* [2] 1, 163; *J. B.* 1864, 140). — 6. Concentrirte Jodwasserstoffsäure verwandelt sich bei zweistündigem Erhitzen mit amorphem Phosphor auf 160° in Jodwasserstoff-Phosphorwasserstoff, Bromwasserstoffsäure etwas langsamer in Bromwasserstoff-Phosphorwasserstoff; concentrirte Salzsäure giebt beim Erhitzen mit Phosphor auf 200° viel Phosphorwasserstoffgas, wahrscheinlich nach den Gleichungen; $3HCl + 2P = PH^3 + PCl^3$ und $PCl^3 + 3H^2O = H^2.O^2.PHO + 3HCl$. OPPENHEIM. — 7. Beim Durchgang eines elektrischen Stromes gab geschmolzener Phosphor [bei Gegenwart von Feuchtigkeit?] Phosphorwasserstoffgas, jedoch nicht, wenn er sich unter der Glocke der Luftpumpe befand. GROVE (*Chem. Soc. J.* [2] 1, 263; *J. B.* 1863, 57). — 8. Bei der Zersetzung von Phosphorzink durch Säure oder siedende Kalilauge. SCHWARZ. — 9. Bei der Zersetzung von Phosphorkupfer durch weingeistiges Cyankalium. BÖTTGER. — 10. Das bei Gegenwart von Phosphor aus Zink und Säure entwickelte Wasserstoffgas scheint Phosphorwasserstoff zu enthalten, da seine Phosphorreaction durch Ueberleiten über geschmolzenes Kalihydrat, Aetzkalk und auf 100° erhitztes granulirtes Zink nicht an Intensität verliert. DUSART (*Compt. rend.* 43, 1126; *J. B.* 1859, 724). Zink, mit granulirtem Phosphor der Wirkung von verdünnter Schwefelsäure ausgesetzt, entwickelt nicht, wie H. DAVY angab, Phosphorwasserstoffgas, sondern reines Wasserstoffgas, welchem, wenn man die Säure erhitzt, Phosphordampf beigemengt ist. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 31, 135). — 11. Mit Wasser bildet gewöhnlicher oder amorpher Phosphor erst bei langem Erhitzen über 200° etwas Phosphorwasserstoff und phosphorige Säure. OPPENHEIM. — Schon bei längerem Erwärmen von Phosphor mit Wasser oder wässrigen Flüssigkeiten, wie Magensaft oder Blut, auf 35 bis 41° bildet sich Phosphorwasserstoff. DYBKOWSKY (*Tübing. Unters.* 1, 49; *J. B.* 1866, 731).

Nach GMELIN zersetzt der Phosphor im Lichte das Wasser zu Phosphorwasserstoffgas, welches im Wasser gelöst bleibt, und Phosphoroxyd [oder vielmehr wohl phosphorige Säure unter gleichzeitiger Bildung von amorphem Phosphor]. Ein Kolben wurde mit granulirtem Phosphor und Wasser völlig gefüllt, und mit einer mit Wasser gefüllten Schenkelröhre verbunden, deren anderes Ende in Quecksilber tauchte. Nach 6 Wochen langem Aussetzen an das Sonnenlicht des Sommers zeigte sich Folgendes. 1. Das Wasser der Schenkelröhre röthete Lackmus, fällte Sublimatlösung weiß, Silberlösung braun und Kupfervitriollösung bei abgehaltener Luft nach einiger Zeit braunschwarz. — Der Kolben wurde mit einer mit Wasser gefüllten Gasentwicklungsröhre verbunden und zum Kochen erhitzt. Es entwickelte sich mit den Wasserdämpfen Phosphorwasserstoffgas, dessen Volum etwa 1/20 von dem der Flasche betrug; dasselbe war nicht selbstentzündlich; Kupfervitriollösung absorbirte von ihm 90 Proc., unter braunschwarzer Fällung. Das ausgekochte Wasser, rasch filtrirt, zeigte dieselben Reactionen, wie das Wasser aus der Schenkelröhre, aber es fällte nicht mehr Kupferlösung in einer ganz damit gefüllten verschlossenen Flasche. Die phosphorige Säure ist wohl zufällig, da das Granuliren des Phosphors und Füllen des Kolbens mit Wasser in der Sommerwärme vorgenommen wurde. Auffallend ist, daß das filtrirte Wasser des Kolbens im Gefäße weiße Nebel verbreitete und nach Phosphor roch, was von der kleinen Menge phosphoriger Säure nicht herrühren kann, sondern auf einige Löslichkeit des Phosphors in Wasser hindeutet. GMELIN.

Die Angabe von W. HERAPATH (*Pharm. J. Trans.* 7, 57), daß bei Einwirkung von Zink und verdünnter Schwefelsäure auf Phosphorsäure etwas Phosphorwasserstoff gebildet werde, ist irrig; die Phosphorsäure wird durch Wasserstoff im Entstehungszustande nicht zersetzt, und es bildet sich selbst bei Gegenwart einer großen Menge derselben keine Spur von Phosphorwasserstoff. FRESENIUS (*Anal. Zeitschr.* 6, 203; *J. B.* 1867, 835).

Ueber Bildung von flüssigen Phosphorwasserstoff haltendem und daher *selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgase* s. S. 140.

Darstellung. 1. Man erhitzt die krystallisirte phosphorige Säure im Gasentwicklungsapparat. H. DAVY. Auch die phosphatische Säure ist hierzu dienlich. Das in grünen Glasretorten bereitete Gas ist rein und nur das zuletzt übergehende hält etwas Wasserstoffgas beigemengt; das in weißen Retorten bereitete hält Wasserstoffgas, weil sich hier unter Abscheidung von Kieselsäure phosphorigs. Alkali erzeugt, und dieses beim Erhitzen Wasserstoff entwickelt: H. ROSE. — 2. Man erhitzt wasserhaltige unterphosphorige Säure. H. ROSE, DUMAS. Das bei Darstellung 1. und 2. zuerst entwickelte Gas ist völlig rein, das später entwickelte setzt Phosphor ab (wegen Einwirkung stärkerer Hitze?) und hält in 100 Maßen 17 bis 25 M. freies Wasserstoffgas. DUMAS. — 3. Man zersetzt Phosphorcalcium durch stärkere Salzsäure. — Zu 10 C. Centimeter conc. Salzsäure, die sich über Quecksilber in einer Glocke befindet, bringt man schnell, ehe es sich entzündet, 1 Gramm gepulvertes und in Papier gewickeltes Phosphorcalcium. Die Zersetzung erfolgt unter starker Wärmeentwicklung und Abscheidung von Phosphor. Das erhaltene Gas ist ganz rein oder hält 1 bis 5 Proc. freies Wasserstoffgas. Auch mit gleichviel Wasser verdünnte Salzsäure entwickelt ein reines Gas, unter Ausscheidung von Phosphor, doch ist die Zersetzung langsamer, weil die Wärmeentwicklung geringer ist. DUMAS. Das durch starke rauchende Salzsäure erhaltene Gas ist vollkommen rein. P. THÉNARD. — 4. Man zersetzt Phosphorzink, durch schwaches Erhitzen von 1 Th. Zinkstaub und 2 Th. amorphem Phosphor im Leuchtgasstrom erhalten, durch verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure oder siedende Kalilauge. Bei Anwendung zu großer Mengen oder zu heißer Säure erfolgt oft Entzündung. SCHWARZ (*Dingl. pol. J.* 191, 396). — 5. Man leitet leichtentzündliches Phosphorwasserstoffgas durch starke Salzsäure oder zerzetzt durch den Einfluß des Sonnenlichts den darin enthaltenen flüssigen Phosphorwasserstoff. Auch das bei Zersetzung des flüssigen Phosphorwasserstoffs durch Licht erhaltene Phosphorwasserstoffgas ist völlig rein. P. THÉNARD. — 6. Man benetzt ein Gemisch

von Phosphorkupfer und Cyankalium mit 80-proc. Weingeist. BÖTTGER (*Pogg.* 101, 453; *J. B.* 1857, 107).

Um das dem leicht- oder schwerentzündlichen Phosphorwasserstoffgase beigemengte Wasserstoffgas zu finden, bringt man das Gas mit Lösungen von Chlorkalk, DALTON, oder von Kupfervitriol, Quecksilbersublimat oder salpeters. Silberoxyd, PFAFF, H. ROSE, zusammen. Diese Körper zerstören das Phosphorwasserstoffgas und lassen das beigemengte Wasserstoffgas übrig.

Eigenschaften. Farbloses Gas, nach faulen Fischen riechend, unathembar, von sehr giftiger Wirkung. — Zu 1/4 bis 1/2 Proc. der Luft beigemischt, tödtet es Thiere in 8 bis 30 Minuten. Die giftige Wirkung des Phosphors beruht wahrscheinlich auf seiner Umwandlung in Phosphorwasserstoff im thierischen Körper. DYBKOWSKY. — Ohne Wirkung auf Pflanzenfarben. — Unterhält nicht das Brennen; entzündet sich nicht von selbst an der Luft, aber durch Erwärmen auf 149°, H. DAVY, über 100°, P. THÉNARD. — Beimischung von Dampf des flüssigen Phosphorwasserstoffs PH^2, schon in sehr geringer Menge, selbst wenn er nur 1/500 vom Gewicht des Gases beträgt, ertheilt demselben die Eigenschaft, sich an der Luft von selbst zu entzünden. Bei allen Bildungsweisen des Phosphorwasserstoffgases, wo zugleich flüssiger Phosphorwasserstoff gebildet wird, ohne sofort zersetzt zu werden, entsteht daher *selbstentzündliches (leichtentzündliches) Phosphorwasserstoffgas.* P. THÉNARD. Auch durch Zusatz sehr geringer Mengen salpetriger Säure wird das Phosphorwasserstoffgas selbstentzündlich. GRAHAM.

			H. ROSE.	DUMAS.		H. DAVY.	LE VERRIER.	
				a.	b.		a.	b.
P	31	91,18	91,32	94,12	91,51	83,3	91,36 bis 91,63	91,[illegible]
3 H	3	8,82	8,68	5,88	8,49	16,7	8,64 „ 8,37	[illegible]
PH^3	34	100,00	100,00	100,00	100,00	100,0	100,00 100.00	100,[illegible]

	Maß.	Spec. Gew.	H. ROSE.	BUFF.	DUMAS.	
					a.	b.
Phosphordampf	1	4,2842				
Wasserstoffgas	6	0,4156				
Phosphorwasserstoffgas	4	4,6998				
	1	1,1750	1,146	1,165	1,761	1,[illegible]

Das von DUMAS und das von LE VERRIER untersuchte Gas a war leichtentzündliches, das Gas b schwerentzündliches. Nach Ihnen haben beide Gase eine verschiedene Zusammensetzung, das leichtentzündliche ist nach DUMAS PH^2 oder P^2[illegible], 4 Maße desselben halten 1½ M. Phosphordampf auf 6 M. Wasserstoffgas. S. [illegible]

Bildung des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases. 1. Bei der Zersetzung der Phosphorverbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle durch Wasser, wobei diese zu unterphosphorigs. Salzen werden. — 2. Bei der Zersetzung von Phosphorzink (dieses liefert nach SCHWARZ schwerentzündliches Gas, I, 2, 138), Phosphorzinn, Phosphoreisen durch wässrige Schwefel- oder Salzsäure. — 3. Beim Erwärmen von Phosphor mit wässrigen fixen Alkalien oder Erdalkalien, die dabei in unterphosphorigs. und phosphors. Salz umgewandelt werden. Auf diese Weise wirken Kali, Natron, Lithion, Baryt, Strontian und Kalk, und nach RAYMOND auch Zinkoxyd und Eisenoxydul. Kali entwickelt schon bei 15° etwas Gas. — Dem Phosphorwasserstoffgas ist von Anfang an etwas freies Wasserstoffgas beigemengt, so wie auch von Anfang an etwas phosphors. Salz entsteht, doch nimmt die Menge des Wasserstoffgases bei fortgesetztem Kochen mit der Concentration der Lösung zu, weil hierdurch immer mehr unterphosphorigs. Alkali mit Wasser in Wasserstoffgas und phosphors. Alkali zerfällt. H. ROSE. — Beim Erhitzen der unterphosphorigs. Salze entwickelt sich meistens leicht-, seltener schwer-entzündliches Gas, mit etwas Phosphor-

dampf und freiem Wasserstoffgas gemengt. H. ROSE. — 5. Bei der Zersetzung von Phosphorkupfer durch wässriges Cyankalium. BÖTTGER.

Darstellung des selbstentzündlichen Gases. 1. Man bringt Phosphor-Kalium, -Barium oder -Calcium mit Wasser zusammen. — Das durch Erwärmen von Phosphorcalcium und Wasser auf 60 bis 70° bereitete Gas enthält am meisten flüssigen Phosphorwasserstoff und vermag daher eine größere Menge schwerentzündliches Gas in leichtentzündliches umzuwandeln, als das bei anderen Temperaturen dargestellte. P. THÉNARD. — THOMSON füllt eine kleine Tubulatretorte zu 3/4 mit ausgekochtem Wasser und 1/4 mit Salzsäure, schüttet durch die Tubulatur Phosphorcalcium hinein, füllt auch den Hals mit ausgekochtem Wasser und erwärmt gelinde. 1 Unze Phosphorcalcium liefert 70 Würfelzoll, oder 16 Gramm liefern 1 Liter Gas. — DUMAS läßt zu Phosphor-Barium oder -Calcium, welche sich in einer mit Quecksilber gefüllten Glocke befinden, Wasser oder sehr verdünnte Salzsäure treten. Das mit Phosphorbarium und Wasser erhaltene Gas hält nach Ihm in 100 Maßen 43,2 M. freies Wasserstoffgas, das mit Phosphorcalcium und Wasser erhaltene 13, das mit Phosphorcalcium und verdünnter Salzsäure sich zuerst entwickelnde 7, das sich später entwickelnde 13. — Auch BUFF fand in dem aus Phosphorcalcium und Wasser erhaltenen Gase 13,5 bis 14,5 Proc. freies Wasserstoffgas. — 2. Man erhitzt Phosphor mit wässrigen Alkalien. a. GENGEMBRE kocht in einer Gasentwicklungsflasche 1 Th. Phosphor mit 2 Th. concentrirter Kalilauge. Auch H. ROSE empfiehlt möglichst concentrirte Lauge und zwar reine, indem Unreinigkeiten Aufschäumen veranlassen. — Man erhitzt so lang, bis die Gasentwicklung nur noch bei einer stärkern Hitze erfolgen will, denn alsdann nimmt die Menge des freien Wasserstoffgases zu. H. ROSE. — Das erhaltene Gas hält in 100 Maßen immer 62,5 M. freies Wasserstoffgas. DUMAS. — Da die Lauge nur den kleinern Theil der Flasche füllt, so giebt die darin bleibende Luft oft mit dem zuerst entwickelten entzündlichen Gase Explosionen, wodurch die Flasche zersprengt oder wenigstens ein Zurücksteigen des Sperrwassers in die Flasche veranlasst wird. Um diese Explosionen zu verhüten, befreit man entweder die Luft vor der Befestigung der Gasentwicklungsröhre durch wiederholtes Eintauchen brennender Schwefelhölzer von einem Theil ihres Sauerstoffs, worauf nur gelindere Explosionen erfolgen; oder besser, man bedeckt nach H. ROSE im Anfange des Erhitzens die Flasche nur lose mit dem Stöpsel der Gasentwicklungsröhre, und schließt sie erst dann luftdicht, wenn das neben dem Stöpsel entweichende Gas mit lebhafter Flamme brennt. — Sollte die Flüssigkeit mit dem geschmolzenen Phosphor übersteigen, so kann dieser beim Erstarren die Röhre verstopfen und dann bei fortgesetztem Erhitzen Zersprengung der Flasche bewirken. — b. RAYMOND erhitzt in der Gasentwicklungsflasche 1 Th. Phosphor mit 16 Th. Kalkhydrat und 4 Th. Wasser. (*Ann. Chim.* 10, 19). — Trocknes Kalkhydrat giebt beim Erhitzen mit Phosphor ein Gas, dem viel mehr freies Wasserstoffgas beigemengt ist, als dem mit Kalilauge erhaltenen. Dasselbe nimmt bei weiterm Erhitzen, durch welches der unterphosphorigs. Kalk in phosphors. verwandelt wird, bedeutend zu. H. ROSE. — Das beim Erhitzen des Phosphors mit Kalkmilch sich entwickelnde Gas in 7 Zwischenräumen gesammelt, hält in 100 Maßen zuerst 34, dann 27, dann 39, dann 44, dann 50, dann 60, dann 86 und endlich, wenn das Gefäß beinahe glüht, 89 bis 90 M. beigemengtes freis Wasserstoffgas. DUMAS. — 3. Man fügt in einem geeignetem Gefäße zu feuchtem Phosphorkupfer, welches man, mit basisch phosphors. Kupferoxyd gemengt, durch Kochen von Phosphor mit Kupfervitriollösung erhält, gepulvertes Cyankalium. Die Gasentwicklung beginnt sogleich bei gewöhnlicher Temperatur. BÖTTGER.

Durch Einwirkung des Sonnenlichtes wird das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas in schwerentzündliches umgewandelt, indem der darin enthaltene Dampf von flüssigem Phosphorwasserstoff, PH^2, in festen Phosphorwasserstoff, welcher einen orangerothen Absatz bildet, und Phosphorwasserstoffgas zerlegt wird. Aehnlich wirkt Zusatz eines Gemisches

von gleichen Theile Kohlensäure und Luft und alle Körper, welche Zersetzung des flüssigen Phosphorwasserstoffs (I, 2, 137) bewirken. P. THÉNARD. Das aus Phosphor und Kalkmilch durch sehr schwaches Erwärmen erhaltene Gas, über ausgekochtem Wasser in einer Flasche von dünnem Glase im Dunkeln aufbewahrt, setzt nichts ab und behält seine leichte Entzündlichkeit; im Tageslichte färbt sich das Wasser in 2 St. gelb durch Zersetzung des absorbirten Gases und Abscheidung von LE VERRIER's PH (THÉNARD's P^2H, S. 135), hierauf setzt auch das übrige Gas PH ab, um so schneller, je kräftiger das Licht, und wird damit schwerentzündlich. Besteht die Flasche aus dickem Glase, so bleibt das Gas in dem schwachen Tageslichte während dreier Wintermonate leichtentzündlich, aber im Tageslicht des Mais wird es völlig zersetzt. Im Sonnenlicht verliert das Gas über Wasser in 2—3 Stunden seine leichte Entzündlichkeit und erzeugt nach 6 bis 8 Stunden keinen Nebel mehr an der Luft. Oefteres Abspülen der gelben Schicht, womit sich die Wandungen der Flasche bekleiden, beschleunigt die Zersetzung. Das Gewicht des abgesetzten PH beträgt ungefähr $^1/_{30}$ des angewandten Gases. — Das völlig getrocknete leichtentzündliche Gas bleibt im Tageslicht ganz unverändert, und selbst 60 Stunden lang im Sonnenlicht des Juni; aber bei längerer Einwirkung desselben erfolgt theilweise Zersetzung, wodurch das Gas zwar seine leichte Entzündlichkeit verliert, aber an der Luft noch weiße Nebel giebt, und, über Wasser dem Lichte dargeboten, noch PH absetzt. Also wird die Zersetzung des PH in PH^2 und PH^3 durch Wasser sehr begünstigt. — Lufthaltiges Wasser im Dunkeln oxydirt allmählich einen Theil vom PH des absorbirten Gases und schlägt den andern Theil nieder, doch wirkt es langsamer als Licht. LE VERRIER. — Das leichtentzündliche Gas setzt im Sonnenlicht rothe Phosphorsubstanz ab. A. VOGEL. — Es setzt auch im Dunkeln über [lufthaltigem?] Wasser Phosphor ab, besonders beim Erkälten, und zeigt sich jetzt nur dann bei gewöhnlicher Temperatur entzündlich, wenn es der Luft in großer Menge auf einmal dargeboten wird. VAUQUELIN. — Erhitzt man das leichtentzündliche Gas in einer Glasröhre über Quecksilber stark durch Kohlen, so setzt es keinen Phosphor ab, verliert aber seine leichte Entzündlichkeit. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 6, 348).

Nach H. ROSE setzt das leichtentzündliche Gas über Quecksilber im Sonnenlichte nichts ab, wenn es nicht Phosphordampf enthielt. — Nach GRAHAM verliert das leichtentzündliche Gas seine leichte Entzündlichkeit unter folgenden Umständen. 1. Aufbewahren über lufthaltigem Wasser, ohne daß sich dabei Phosphor absetzt, oder Beimengung von sehr wenig Luft, daher schon Kork oder Gyps durch die in ihren Poren enthaltene Luft das Gas schwerentzündlich machen. — 2. Beimengung von ungefähr 5 Maß Wasserstoff-, 2 kohlensaurem, 1 ölerzeugendem, $^1/_2$ Hydrothion-, $^1/_3$ Ammoniak-, $^1/_{10}$ Stickoxyd- oder $^1/_{20}$ M. salzsaurem Gas zu 1 Maß leichtentzündlichem Gas. Das mit $^1/_{10}$ M. Stickoxydgas gemengte Gas giebt an der Luft rothe Dämpfe; das mit $^1/_{20}$ M. gemengte entzündet sich erst, während die Blase in der Luft aufsteigt, mit einer Art von Knall. — 3. Concentrirte Phosphorsäure, Schwefelsäure oder Arsensäure, womit die Wandungen des Gefäßes befeuchtet sind, heben die leichte Entzündlichkeit, zum Theil unter wechselseitiger Zersetzung, in 2 bis 3 Minuten auf; auch arsenige Säure und Quecksilberoxydul wirken schnell, Kalilauge erst in einigen Stunden. — 4. Kalium für sich und sogar eine Lösung, die 1 Gran Kalium in 50 Pfund Quecksilber hält, worüber das Gas steht, machen es in wenigen Minuten schwer entzündlich. — 5. 1 Maß Holzkohle, glühend unter Quecksilber abgekühlt, dann in 500 M. leichtentzündliches Gas gebracht, absorbirt in 5 Minuten 10 Maß und macht den Rest in $^1/_2$ Stunde schwer entzündlich, wohl durch Absorption des besondern Princips, welches die leichte Entzündlichkeit ertheilt. Beim Erhitzen entwickelt die Kohle schwerentzündliches Gas, bei 50 Maß Gas erfolgt die Wirkung von 1 Maß Kohle in 5 Minuten. Aehnlich wirkt gebrannter Thon. In Wasser gelöschte Kohle dagegen, so wie Platinschwamm, Quecksilberoxyd und Eisenvitriollösung heben die leichte Entzündlichkeit nicht auf. GRAHAM.

Um Phosphorwasserstoffgas durch Beimengung einer Spur salpetriger Säure selbstentzündlich zu machen, verfährt man nach GRAHAM folgendermaßen: 1. Man bringt zum schwerentzündlichen Gase über Quecksilber eine kleine, mit salpetriger Säure gefüllte Glaskugel; die Säure verdunstet unter Bildung eines geringen weißen Nebels; das erhaltene Gemenge ist wegen zu großen Gehalts an salpetriger Säure nicht leicht entzündlich, verwandelt aber große Mengen von schwerentzündlichem Gas in leicht-

entzündliches. 1 Maß Dampf der salpetrigen Säure auf 1000 bis 10000 Maß schwerentzündliches Gas ist hinreichend. — 2. Man bringt zum Gase über Quecksilber einen Tropfen concentrirte Salpetersäure, welche durch ihre Wirkung auf das Quecksilber salpetrige Säure entwickelt. — 3. Man leitet durch ein Gemisch von 1 Maß englischem Vitriolöl (so fern dieses etwas salpetrige Säure zu enthalten pflegt) und 3 Maßen Wasser gleich nach dem Erkalten, ehe es noch an der Luft seine salpetrige Säure verloren hat, das schwerentzündliche Gas. — 4. Reines Wasserstoffgas dem schwer entzündlichen Gase beigemengt, macht dasselbe, wie schon H. Rose zeigte, nicht leicht entzündlich; hält aber das Wasserstoffgas eine Spur salpetriger Säure, so besitzt es diese Kraft. Solches Wasserstoffgas erhält man beim Auflösen von Zink oder Eisen in Wasser und englischem (salpetrige Säure haltendem) Vitriolöl (nur das im Anfange entwickelte Wasserstoffgas hält salpetrige Säure und ist hierdurch wirksam; 1 M. desselben macht 1/3 bis 1 Maß schwerentzündliches Gas leichtentzündlich); oder indem man reines Wassersoffgas durch das Gemisch von 1 Maß englischem Vitriolöl und 3 M. Wasser gleich nach dem Abkühlen leitet, oder indem man Wasserstoffgas mit einem frischen Gemisch von rauchender Salpetersäure und Wasser zusammenstellt. Reines Stickoxydgas durch Waschen mit Kali von den Dämpfen der salpetrigen Säure befreit, verwandelt bei keinem Verhältnisse das schwerentzündliche Gas in leichtentzündliches; aber 1 Maß ungewaschenes Stickoxydgas giebt wegen der beigemengten salpetrigen Säure mit 1000 bis 2000 M. schwerentzündlichem Gas ein leichtentzündliches Gemisch; dieses entsteht nicht bei mehr als 1/1000 und bei weniger als 1/2000 Stickoxydgas. Graham. — Leitet man schwerentzündliches Phosphorwasserstoffgas durch reine Salpetersäure von 1,34 spec. Gew., so bleibt es unverändert; versetzt man die Säure mit 1 bis 2 Tropfen rother rauchender Salpetersäure, so wird das Gas selbstentzündlich; bei stärkerem Zusatz wird es in der Säure zersetzt. Wasser mit Untersalpetersäure, Wasser oder auch reine Salpetersäure mit geringen Mengen Chlor oder Brom versetzt, üben keine Wirkung auf durchgeleitetes Phosphorwasserstoffgas aus. Landolt (*Ann. Pharm.* 116, 193; *J. B.* 1860, 74).

Das Gas, welches durch salpetrige Säure leichte Entzündlichkeit erhalten hat, verliert dieselbe über Quecksilber (welches die salpetrige Säure zersetzt) in 8 Tagen, über Wasser später; es verliert sie schnell in Berührung mit Kaliumamalgam, phosphoriger Säure, Vitriolöl (welches wohl die salpetrige Säure absorbirt), Kohle und flüchtigen Oelen, langsam in Berührung mit Kalilauge, nicht mit Phosphorsäure. Graham.

Ueber die Ursachen der verschieden leichten Entzündlichkeit des Phosphorwasserstoffgases wurden folgende Ansichten ausgesprochen:

Dumas betrachtete das leichtentzündliche Phosphorwasserstoffgas als Phosphorwasserstoffgas im Maximum PH^2, das schwerentzündliche als Phosphorwasserstoffgas im Minimum PH^3. Aber H. Rose zeigte, daß beide Gase gleich zusammengesetzt und gleich dicht seien. Der um etwas größere Phosphorgehalt des leichtentzündlichen Gases rührt nach ihm von Phosphordampf oder vielleicht Wasserstoffphosphor her, welcher aus dem Gase entfernt werden kann, ohne daß dieses die Selbstentzündlichkeit verliert, die es alsdann selbst nach 2-jähriger Einwirkung von Sonnenlicht behält, während hingegen schwerentzündliches Gas, in dem der Phosphor verdampft ist, nach dem Abkühlen sich nicht leichtentzündlich zeigt, es wohl aber mitunter von selbst nach längerem Aufbewahren über Quecksilber wird. Er betrachtete daher beide Gase als isomer, obgleich, wie Er selbst angab, beide völlig identische Verbindungen mit Jodwasserstoff und mit mehreren Chlormetallen geben. Die ferner von ihm angeführte Thatsache, daß man aus den Verbindungen mit Chlormetallen, seien sie mit leicht- oder schwerentzündlichem Gase dargestellt, bei der Zersetzung durch Ammoniakflüssigkeit immer leichtentzündliches, durch andere Flüssigkeiten schwerentzündliches Gas erhalte, erklärte P. Thénard dahin, daß bei der Zersetzung durch Ammoniak eine Temperatur von über 100° erzeugt werde, bei der auch das schwerentzündliche Gas sich entzünde. — Graham schloß aus Rose's Analysen und den oben angeführten Versuchen, daß das leichtentzündliche Gas bei wesentlich gleicher Zusammensetzung Spuren eines fremdartigen Körpers enthalte, der die Selbstentzündlichkeit bewirke, der jedoch nicht salpetrige Säure sein könne, aber vielleicht eine niedere Oxydationsstufe des Stickstoffs. Le Verrier vermuthete, daß die Gegenwart eines andern Phosphorwasserstoffs, wahrscheinlich PH^2, die Ursache der Leichtentzündlich-

keit sei. P. Thénard fand, daß der flüssige Phosphorwasserstoff PH^2, den Er aus dem leichtentzündlichen Gase darstellte und analysirte, die Ursache der Entzündlichkeit sei. — Bonet y Bonfil (*J. pr. Chem.* 54, 247; *J. B.* 1851, 313) hält die Annahme der Gegenwart von PH^2 nicht für nöthig zur Erklärung der Selbstentzündlichkeit; er vermuthet, daß in den beiden Gasen der Phosphor in verschiedenen Zuständen enthalten sei.

Zersetzungen. 1. Phosphorwasserstoffgas wird durch den Inductionsfunkenstrom in amorphen Phosphor und sein anderthalbfaches Volum Wasserstoffgas zersetzt. Eine elektrisch glühende Eisen- oder Platindrathspirale wirkt ähnlich; bei letzterer bildet sich Phosphorplatin. H. Buff u. A. W. Hofmann (*Ann. Pharm.* 113, 129; *J. B.* 1860, 30). — 1 Maß leichtentzündliches Gas setzt bei wiederholtem Durchschlagen des el. Funkens den Phosphor als ein rothes Häutchen ab. und wird zu 1¹/₃ (eigentlich 1¹/₂) M. reinem Wasserstoffgas. Dalton. Das schwerentzündliche setzt beim (kürzern?) Elektrisiren Phosphor ab und wird leicht entzündlich. Graham.

2. *Rasche Verbrennung.* Das leichtentzündliche Gas entflammt sich bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Luftdruck in Berührung mit Luft oder Sauerstoffgas. — Auch durch eine 7 Fuß lange Röhre geleitet, die mit einer Kältemischung umgeben ist, worin Quecksilber gefriert, entflammt es sich beim Austritt in die Luft, deren Temperatur — 15° beträgt. H. Rose. — Die Entflammung einzelner Blasen in der Luft erfolgt mit sehr lebhaftem weißen Lichte und unter Bildung eines dicken weißen ringförmigen Nebels von Phosphorsäurehydrat. Im Sauerstoffgas ist die Verbrennung äußerst glänzend, blitzähnlich, mit heftiger Erschütterung und bei größeren Mengen mit Zerschmetterung des Gefäßes verknüpft. Es entsteht hierbei, wenn es nicht an Sauerstoff fehlt, Phosphorsäure und Wasser, aber ein kleiner Theil des Phosphors bleibt unverbrannt und lagert sich als gelbrothe Haut von amorphem Phosphor aufs Wasser und an die Gefäße ab. Das schwerentzündliche Gas zeigt keine Entflammung in Luft oder Sauerstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem oder verstärktem Luftdruck; bei gewöhnlichem Luftdruck erfolgt sie erst bei 149°, H. Davy; bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt sie, wenn das Gasgemenge ausgedehnt wird. Houton Labillardière. — Man umgiebt eine starke Glasröhre mit einem starken Drathnetz (weil sie leicht zerschmettert wird), und läßt in sie, während sie sich, mit Quecksilber gefüllt, in einer sehr geneigten Lage über Quecksilber befindet, Sauerstoffgas und schwerentzündliches Gas hineintreten; sowie man die Röhre aufrecht stellt, so daß die Quecksilbersäule unter dem Gemenge dasselbe um ungefähr 2 Decimeter ausdehnt, erfolgt die Verpuffung. Houton Labillardière. Die Verpuffung durch Niveauwechsel tritt besonders leicht bei überschüssigem Phosphorwasserstoffgas ein, z. B. bei 2 M. desselben auf 1 M. Sauerstoffgas; das Gemenge von 1 M. auf 1¹/₂ M. Sauerstoffgas entzündet sich fast nie beim Aufrechtstellen der Röhre, wenn man das Sauerstoffgas zuerst hineinläßt. Dumas. — Läßt man ein Gemenge von 1 M. schwerentzündlichem Gas und 3 M. Sauerstoffgas über Quecksilber in eine Röhre treten, die schon etwas Sauerstoffgas enthält, so stellt sich keine Entflammung ein; hat man aber diese durch Erhitzen bewerkstelligt, so entzündet sich jetzt jede Blase des Gemenges, welche man nach völligem Abkühlen der Röhre zum übrigen Sauerstoffgas treten läßt. H. Rose. — Das schwerentzündliche Gas, mit Luft gemengt und unter gewöhnlichem Luftdruck über Quecksilber aufbewahrt, explodirt jedesmal nach einigen Stunden. H. Rose. — Bei der Verpuffung mit überschüssiger Luft oder Sauerstoffgas verzehrt 1 Maß leicht- oder schwer-entzündliches Phosphorwasserstoffgas 2 Maß Sauerstoffgas. — Nach (S. 140) halten 4 M. Phosphorwasserstoffgas 6 M. Wasserstoffgas, welche 3 M. Sauerstoffgas verzehren, um Wasser zu bilden, und 1 M. Phosphordampf, welcher 5 M. Sauerstoffgas zur Bildung von Phosphorsäure braucht.

— Leichtentzündliches Gas, in Blasen zu überschüssigem Sauerstoffgas tretend, setzt einen Theil des Phosphors als gelbrothes Häutchen ab und verzehrt dann weniger Sauerstoff. Um die vollständige Verbrennung zu erhalten, mengt DUMAS das leichtentzündliche Gas mit einem gleichen Volum Kohlensäure, und eben so das Sauerstoffgas, läßt dann die beiden Gemenge zusammentreten, und veranlaßt die Entflammung durch Erhitzen auf 120°; hierbei werden nach Ihm von 1 M. leicht brennbarem Gas nur 1,83 M. Sauerstoffgas verzehrt, und Er vermuthet, da die Verpuffung mit schwachem Lichte stattfinde, es werde hierbei nicht Phosphorsäure, sondern phosphorige Säure gebildet, was H. ROSE mit Recht für unwahrscheinlich hält. Auch verzehrte nach BUFF 1 M. leichtentzündliches Gas mit 3 M. Kohlensäure und dann mit überschüssigem Sauerstoffgas gemengt, beim Verpuffen 2 M. von diesem. Auch nach DALTON's späterer Angabe verzehrt 1 M. leichtentzündliches Gas 2 M. Sauerstoffgas. — Das schwerentzündliche Gas, mit überschüssigem Sauerstoffgas zum Verpuffen gebracht, absorbirt nicht ganz 2 Maß, weil sich etwas Phosphor unverbrannt niederschlägt; H. DAVY; es verzehrt genau 2 Maß, DUMAS. Fehlt es im Gemenge an Sauerstoff, so verbrennt vorzugsweise der Phosphor und es bleibt reines Wasserstoffgas, dessen Volum bisweilen 1/8 mehr beträgt, als das des schwer entzündlichen Gases. H. DAVY. — Das Gemenge aus 1 M. schwerentzündlichem Gas und 1½ M. Sauerstoffgas zerfällt, in einer engen Röhre durch einen el. Funken entzündet, unter schwacher Verpuffung, ohne Phosphor abzusetzen, in Wasser und phosphorige Säure und läßt wenig Rückstand, bald aus Wasserstoffgas, bald aus Wasserstoffgas und Sauerstoffgas, bald aus Phosphorwasserstoffgas bestehend. 1½ M. Wasserstoffgas nehmen ¾ Sauerstoffgas und ¼ M. Phosphordampf nimmt, um phosphorige Säure zu bilden, ¾ M. Sauerstoffgas auf; ¾ + ¾ = 1½. DUMAS. — Ein Gemenge von 2 M. Phosphorwasserstoffgas und 1 M Sauerstoffgas, durch Verdünnung verpufft, setzt viel Phosphor ab und läßt einen aus reinem Wasserstoffgas und aus Phosphorwasserstoffgas bestehenden Rückstand. DUMAS.

3. *Langsame Verbrennung.* Treten leichtentzündliches Gas und Sauerstoffgas in einer Röhre von nur 0,08 M. Durchmesser zusammen, so erfolgt keine Entflammung, weil die Wandungen abkühlend wirken. DALTON. Hierbei verzehrt nach THOMSON 1 M. Phosphorwasserstoffgas ½ (wohl richtiger ¾) M. Sauerstoffgas und bildet phosphorige Säure, während 1 (wohl richtiger 1½) M. reines Wasserstoffgas bleibt. — Beide Phosphorwasserstoffgase erleiden über lufthaltigem Wasser eine ähnliche langsame Verbrennung und das leichtentzündliche verliert dabei bald seine leichte Entzündlichkeit.

4. Das Phosphorwasserstoffgas entflammt sich bei gewöhnlicher Temperatur im Chlorgas mit glänzend grünweißem Lichte und verwandelt sich mit 4 Maßen desselben in Salzsäure und Phosphorchlorid. — 1½ M. Wasserstoffgas nehmen 1½ und ¼ M. Phosphordampf nimmt 2½ M. Chlorgas auf, 1½ + 2½ = 4. — Nach THOMSON soll 1 M. leichtentzündliches Gas nur 3 M. Chlorgas verzehren, aber beim schwerentzündlichen fand H. DAVY das Verhältniß von 1:4. — 5. Brom fällt aus dem leichtentzündlichen Gase unter Wärmeentwicklung Phosphor und bildet Bromwasserstoff. BALARD. — 6. Jod erzeugt mit leichtentzündlichem Gas Jodphosphor und Jodwasserstoff nebst freiem Wasserstoffgas. THOMSON. [Das Wasserstoffgas war wohl bereits beigemengt gewesen.] — Bei gelindem Erwärmen bildet Jod mit trocknem Phosphorwasserstoff bilden sich Krystalle von Jodwasserstoff-Phosphorwasserstoff ($5J + 4PH^3 = PJ^2 + 3PH^4J$). A. W. HOFMANN (*Ann. Pharm.* 103, 355; *J. B.* 1857, 109). — 7. Schwefel, im Gase erhitzt, zersetzt es in Schwefelwasserstoffgas und in Schwefelphosphor. — Ein Maß Phosphorwasserstoffgas sollte 1½ M. Schwefelwasserstoffgas liefern; da dieses aber vom Schwefelphosphor absorbirt wird, erhält man weniger. THOMSON erhielt von 1 M. leichtentzündlichem Gas 1, VAUQUELIN 1,1 M. Schwefelwasserstoff; DUMAS erhielt von 1 M. schwerentzündlichem Gas 1,35 und H. DAVY gar 2 M. Schwefelwasserstoff.

8. Viele Metalle, wie Kalium, Zink, Eisen, Kupfer, Antimon, entziehen dem Gase in der Hitze den Phosphor unter Bildung von Phosphormetallen und lassen $1^1/_2$ Maß reines Wasserstoffgas. — Aus 1 Maß leichtentzündlichem Gas scheidet Kalium nach H. Davy und Dalton 1,33, nach Gay-Lussac und Thénard 1,5 M. reines Wasserstoffgas aus; mit Zink oder Antimon erhielt Buff ebenfalls 1,5 M. — 1 M. schwerentzündliches Gas liefert mit glühendem Eisen oder Kupfer 1,49 und 1,52 Wasserstoffgas, Dumas, mit glühendem Kupfer 1,5, Buff, mit Kalium [wohl wegen vorhandener Feuchtigkeit] 2 M. H. Davy. — 9. Beim Einleiten von schwerentzündlichem Phosphorwasserstoff in die wässrigen Lösungen der Salze der Alkalien, Erdalkalien und Erden bilden sich unterphosphorigs. und phosphorigs. Salze. A. Winkler (*Pogg.* 111, 443; *J. B.* 1860, 75). — 10. Schweflige Säure, Schwefelsäure, Chlorwasser, unterchlorige Säure, unterchlorigs. Kalk, Stickoxydul, Stickoxyd, Salpetersäure, Arsensäure, schwere Metalloxyde und ihre Lösungen in Säuren zersetzen Phosphorwasserstoffgas. — Schwefligsaures Gas giebt mit leichtentzündlichem Gas Wasser und Schwefelphosphor. Trockne Schwefelsäure giebt mit leichtentündlichem Gas schweflige Säure, unter Ausscheidung von Phosphor und Schwefel; Vitriolöl giebt dies mit Schwefel, Phosphor und Schwefelwasserstoff. Unterchlorigsäuregas verpufft mit dem leichtentzündlichen Gase, wässrige unterchlorige Säure liefert Phosphorsäure und Salzsäure. Balard. Aehnlich wirkt wässriger unterchlorigs. Kalk (Chlorkalk). Dalton. — Das Phosphorwasserstoffgas verpufft durch den el. Funken mit Stickoxydul- oder Stickoxyd-Gas, zersetzt sich wenig durch kalte Untersalpetersäure, aber unter heftiger Wärmeentwicklung mit concentrirter Salpetersäure. — Das leichtentzündliche Gas zersetzt sich mit Arsensäure, Graham (wohl unter Bildung von Phosphorarsen und Wasser); langsam mit Quecksilberoxydul, nicht mit Quecksilberoxyd. Graham. Es zersetzt sich leicht mit schwach erhitztem Kupferoxydul oder -Oxyd in Wasser, Phosphorkupfer oder Phosphorsäure. H. Rose. Es fällt sehr langsam die Bleioxydsalze, rascher die Kupferoxydsalze, und am schnellsten die Salze der edeln Metalle. Die Niederschläge sind meistens schwarz, und bestehen theils aus Phosphormetall, wie bei Kupfer, theils aus einer Verbindung von Phosphormetall mit Metallsalz, wie bei schwefels. oder salpeters. Quecksilberoxyd, welche weiße Niederschläge geben, theils aus reducirtem Metall, während die Flüssigkeit Phosphorsäure hält, wie bei Silber und Gold. H. Rose. — Das aus Phosphor und weingeistigem Kali erhaltene Gas fällt nicht die in Wasser gelösten Salze von Antimon, Wismuth, Zink, Kadmium, Zinn, Blei, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer(?), Platin, Rhodium und Iridium, dagegen die des Tellurs, Quecksilbers, Silbers, Goldes und Palladiums, immer unter Bildung von Phosphormetall; eben so wirkt es auf trocknes salpeters. Silberoxyd oder Palladiumoxydul, während es trocknes salpeters. Quecksilberoxyd und Chlorsilber nicht zersetzt. Böttger (*Beiträge* 2, 116).

11. Mehrere Chlormetalle zersetzen sich mit dem Phosphorwasserstoffgase bei gelindem Erwärmen in Salzsäuregas, dessen Volum das Dreifache vom Phosphorwasserstoffgas beträgt, und in Phosphormetall; oder in Salzsäure, freien Phosphor und freies Metall. — Das leichtentzündliche Gas zersetzt das Chlor-Eisen, -Kobalt, -Nickel und -Kupfer, und bei stärkerem Erhitzen das Chlor-Chrom. H. Rose. — Sublimat ($HgCl^2$), im leicht- oder schwerentzündlichen Gase bis zum Verdampfen erhitzt, liefert unter starker Einwirkung 3 Maß Salzsäuregas und ein gelbrothes Pulver; schon in der Kälte wirkt das leichtentzündliche Gas etwas ein. Dumas. — Mit Sublimatlösung geben beide Phosphorwasserstoffgase einen gelben Niederschlag, aus Phosphorquecksilber und Chlorquecksilber bestehend. H. Rose. — 12. Mit Chlorphosphor in Salzsäure und Phosphor. H. Rose.

Verbindungen. a. Mit Wasser. 1 Maß Wasser absorbirt 0,1122 M. Dybkowsky, 0,125 M., H. Davy, schwerentzündliches; es absorbirt 0,018 M. Gengembre, 0,0214 Henry, 0,025 Davy, 0,125 Dalton, 0,25 M. Raymond, leichtentzündliches Phosphorwasserstoffgas. Defibrinirtes und mit Luft geschütteltes Hundeblut absorbirt 0,2673 M., sauerstofffreies Blut 0,13 Maß schwer-

entzündliches Phosphorwasserstoffgas. DYBKOWSKY. — Das damit beladene Wasser riecht wie das Gas, schmeckt nach RAYMOND herb, fade und widrig, nach THOMSON äußerst bitter. Es entwickelt beim Sieden das absorbirte Gas im unveränderten Zustande. Es leuchtet nicht im Finstern. Der Luft (und wohl zugleich dem Lichte) ausgesetzt, entwickelt es Wasserstoffgas und setzt amorphen Phosphor ab. Es fällt nicht die Mangan-, Zink- und Eisen-Salze, aber die Blei-, Kupfer-, Quecksilber-, Silber- und Gold-Salze.

Fernere Verbindungen. a. Mit Vitrolöl. — b. Mit Jodwasserstoff. — c. Mit Bromwasserstoff. — d. Mit wässrigem Ammoniak? — e. Mit mehreren Chlormetallen, wie Al^2Cl^6, $TiCl^4$, $SnCl^4$, $SbCl^3$. Die Verbindungen des Phosphorwasserstoffs mit Jodwasserstoff und Chlormetallen sind denen des Ammoniaks analog; es ist gleichgültig, ob man leicht- oder schwerentzündliches Gas zu ihrer Darstellung anwendet. H. ROSE. — f. Von Weingeist, Aether und flüchtigen Oelen absorbirbar.

Phosphor und Kohlenstoff.

Phosphorkohle? — THOMSON (*Ann. Phil.* 8, 157) hielt für Phosphorkohle ein nach Zersetzung von Phosphorcalcium durch Wasser und Lösen des erzeugten Kalks in Salzsäure zurückgebliebenes, braungelbes, weiches, geschmack- und geruchloses, nicht schmelzbares Pulver, welches 38 Proc. Kohle und 72 Phosphor enthielt und bei Rothglühhitze unter Zurücklassung von unverbrannter Kohle zu Phosphorsäure verbrannte. — Es war wohl ein Gemenge von amorphem Phosphor oder festem Phosphorwasserstoff und Kohle.

Ein Gemisch von amorphem Phosphor und Kohle ist ohne Zweifel auch der aus dem Rückstand vom Durchpressen des rohen Phosphors (S. 95) durch Wildleder nach dem Abdestilliren des beigemengten gewöhnlichen Phosphors erhaltene dunkelpomeranzengelbe Körper, bei dessen Erhitzen erst in hoher Temperatur unter Zurückbleiben von Kohle Phosphor abdestillirt. BERZELIUS (*Lehrb.* 1, 312).

Nach DRAGENDORFF (*Chem. Centr.* 1861, 865; *J. B.* 1861, 110) bildet sich bei Zersetzung von kohlens. Natron und anderen kohlens. Salzen durch Phosphor bei 240° oder höchstens bei schwacher Rothgluth eine braune, an der Luft entzündliche Masse, welche in Wasser unter Entwicklung selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffs sich zur tiefbraunen Flüssigkeit löst, aus welcher Salzsäure humusartige Substanz fällt. Er nimmt an, daß letztere durch Zersetzung einer chemischen Verbindung von Phosphor und Kohlenstoff sich bilde.

Phosphorhaltiges Kohlenwasserstoffgas nannte TROMMSDORFF (*A. Tr.* 10, 1, 30) das bei der Fabrikation des Phosphors auftretende, unangenehm riechende, Gold und Silber aus sauren Lösungen reducirende, mit weißer Flamme zu Phosphorsäure, Kohlensäure und Wasser verbrennende, von Ihm als eine Verbindung von Phosphor, Kohlenstoff und Wasserstoff betrachtete Gas, welches wohl ein Gemenge von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Phosphorwasserstoffgas ist.

Phosphor und Bor.

a. *Phosphorbor?* In der durch Zersetzung von Borax durch Phosphor beim Schmelzpunct des ersten erhaltenen Masse nimmt DRAGENDORFF eine Verbindung von Phosphor und Bor an.

b. *Phosphorsaure Borsäure.* — Man kocht in einer Platinschale krystallisirte Borsäure mit concentrirter Phosphorsäure, dampft die zuerst milchig werdende Lösung zur Trockne ein und entfernt durch Ausziehen mit siedendem Wasser die überschüssige Phosphorsäure. — Weiße erdige Masse, unschmelzbar vor dem Löthrohre und im Platintiegel über der Gebläselampe, nur bei großem Ueberschuß von Phosphorsäure sich mit einem emailleartigen Ueberzug derselben bedeckend. Besteht aus gleichen Atomen

Borsäure und Phosphossäure. Wird von siedendem Wasser und concentrirten Säuren nicht zersetzt; löst sich in siedender Alkalilauge. Beim Erhitzen der gepulverten Verbindung mit Natrium entstehen Phosphornatrium und eine schwarze schlackige Masse, vielleicht Phosphorbor. A. Vogel (*N. Repert. Pharm.* 18, 611).

Fernere Verbindungen des Phosphors.

A. Mit Schwefel. — B. Mit Selen. — C. Mit Jod. — D. Mit Brom. — E. Mit Chlor. — F. Mit Fluor. — G. Mit Stickstoff.

H. Mit den meisten Metallen zu *Phosphormetallen.* Seine Affinität zu den Metallen ist geringer, als die des Schwefels. Man bildet die Phosphormetalle: 1. indem man Phosphor mit Metall bei einer höhern Temperatur zusammenbringt, wobei die Verbindung oft unter Feuerentwicklung erfolgt; 2. indem man Phosphorsäure oder ein saures phosphors. Salz und Metall mit oder ohne Kohle zusammenglüht, wobei ein Theil des Metalls oder die Kohle den Sauerstoff der Phosphorsäure aufnimmt; 3. durch Erhitzen einiger Metalloxyde mit Phosphor, wo sich ein Theil des Phosphors mit dem Sauerstoff zu Phosphorsäure, der andere mit dem Metalle des Oxyds zu Phosphormetall vereinigt; 4. durch Glühen eines phosphors. Metalloxyds mit Kohle; 5. durch Zusammenbringen von Phosphorwasserstoff mit Chlormetallen, Metalloxyden und ihren Salzen; 6. durch Kochen von gewöhnlichem Phosphor mit Metallsalzlösungen (amorpher Phosphor bedeckt sich dabei nur oberflächlich, wahrscheinlich in Folge eines Gehalts an gewöhnlichem Phosphor, mit Phosphormetall, Böttger); 7. durch Glühen von Metalloxyden in Phosphorwasserstoffgas; 8. durch Glühen eines sauren phosphors. Salzes mit Schwefelmetall und Kohle. — Die Phosphormetalle sind fest und fast alle spröde, zeigen meistens Metallglanz und sind undurchsichtig. — In sehr hoher Temperatur verlieren mehrere Metalle ihren Phosphor; an der Luft oxydirt sich bei gewöhnlicher Temperatur nur bei einigen Phosphormetallen der Phosphor oder auch zugleich das Metall; in der Hitze findet jedesmal Verbrennung des Phosphors und bisweilen Bildung eines phosphors. Oxyds statt. Salpetersäure oder unterchlorige Säure verwandeln sie in phosphors. Metalloxyde. Die Verbindungen des Phosphors mit den Alkalimetallen zersetzen das Wasser in Phosphorwasserstoffgas, unterphosphorige Säure und Metalloxyd.

I. Mit Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen, Wachs und Harz.

SECHSTES KAPITEL.

SCHWEFEL.

Schwefel im Allgemeinen:

H. Davy. *Schw.* 1, 473, 484; *Gilb.* 35, 278; 36, 184. — *Schw.* 7, 508; *Gilb.* 36, 184.
Gay-Lussac u. Thénard. *Recherch.* 1, 187; *Ann. Chim. Phys.* 73, 229; *Schw.* 1, 488; *Gilb.* 35, 292.
Dumas. *Ann. Chim. Phys.* 36, 83; *N. Tr.* 17, 1, 197.
Marchand u. Th. Scheerer. *J. pr. Chem.* 24, 129.

Ch. Sainte-Claire Deville. *Compt. rend.* 25, 857; *Pharm. Centr.* 1848, 106; *J. B.* 1847 u. 1848, 365. — *Compt. rend.* 26, 117; *Pharm. Centr.* 1848, 209; *J. B.* 1847 u. 1848, 366. — *Compt. rend.* 34, 534 u. 561; *J. pr. Chem.* 56, 359; *Pharm. Centr.* 1852, 529; *J. B.* 1852, 335. — *Ann. Chim. Phys.* [3] 47, 94; *J. B.* 1856, 286. — *Compt. rend.* 44, 382; *J. B.* 1857, 110.

Berthelot. *Ann. Chim. Phys.* [3] 49, 430; *Pogg.* 100, 619; *J. pr. Chem.* 72, 193; *J. B.* 1857, 109. — *Ann. Chim. Phys.* [3] 49, 476; *Pogg.* 100, 629; *J. pr. Chem.* 72, 360; *Chem. Centr.* 1857, 457; *J. B.* 1857, 114. — *Ann. Chim. Phys.* [3] 50, 376; *J. B.* 1857, 115. — *Compt. rend.* 46, 571; *J. B.* 1858, 77. — *Compt. rend.* 47, 910; *J. B.* 1858, 80. — *Instit.* 1858, 128; *Ann. Chim. Phys.* [8] 55, 211; *J. B.* 1858, 81. — *Ann. Chim. Phys.* [4] 1, 392; *J. B.* 1863, 146. — *Leçons de Chim.*, Paris 1864 et 1865, 175. — *Bull. soc. chim.* [2] 7, 197; *Chem. Centr.* 1867, 786; *J. B.* 1867, 149. — *Compt. rend.* 70, 941.

Unterschweflige Säure:

Gay-Lussac. *Ann. Chim.* 85, 191.

Herschel. *Ed. Phil J.* 1, 8 u. 396; 2, 154; *N. Tr.* 5, 2, 308.

Kessler. *Pogg.* 74, 274; Ausz. *Ann. Pharm.* 68, 231; *Pharm. Centr.* 1848, 545; *J. B.* 1847 u. 1848, 375.

Pentathionsäure:

Wackenroder. *N. Br. Arch.* 47, 272; 48, 140; Ausz. *Ann. Pharm.* 60, 189.

Lenoir. *Ann. Pharm.* 62, 253; *J. pr. Chem.* 43, 455; *Pharm. Centr.* 1847, 685; *J. B.* 1847 u. 1848, 376.

Fordos u. Gélis. *Ann. Chim. Phys.* [3] 22, 66; *J. pr. Chem.* 43, 456; Ausz. *Ann. Pharm.* 64, 249; *J. B.* 1847 u. 1848, 375. — *Ann. Chim. Phys.* [3] 28, 451; *J. pr. Chem.* 50, 83; *Ann. Pharm.* 76, 238; *J. B.* 1850, 265.

Tetrathionsäure:

Fordos u. Gélis. *Compt. rend.* 15, 920; *Ann. Pharm.* 44, 217. — *Ann. Chim. Phys.* [3] 8, 349.

Trithionsäure:

Langlois. *Compt. rend.* 10, 461; *J. pr. Chem.* 20, 61. — *Ann. Chim. Phys.* 79, 77; *Ann. Pharm.* 40, 102. — *Compt. rend.* 62, 842; *Zeitschr. Chem.* 9, 248; *Chem. Centr.* 1866, 1007; *J. B.* 1866, 125.

Pelouze. *Ann. Chim. Phys.* 79, 85.

Schweflige Säure:

Fourcroy u. Vauquelin. *Ann. Chim.* 24, 229; *Crell. Ann.* 1800, 2, 299 u. 388 (das Ende fehlt hier).

Bussy. *J. Pharm.* 10, 202; *Ann. Chim. Phys.* 26, 63; *Schw.* 41, 451; *Pogg.* 1, 237; *Kastn. Arch.* 2, 127 u. 241; *Mag. Pharm.* 7, 160.

Delarive. *Bibl. univ.* 40, 196; *N. Tr.* 20, 1, 197; Ausz. *Pogg.* 15, 523; Ausz. *Schw.* 55, 232.

Schwefligsaure Salze:

Muspratt. *Ann. Pharm.* 49, 259; *Phil. Mag. J.* 30, 414.

Rammelsberg. *Pogg.* 18, 245.

Unterschwefelsäure:

Welter u. Gay-Lussac. *Ann. Chim. Phys.* 10, 312; *Schw.* 29, 182; *Gilb.* 65, 252.

Heeren. *Pogg.* 7, 55.

Rammelsberg. *Pogg.* 59, 295; Ausz. *Ann. Pharm.* 48, 207.

Schwefelsäure:

Bildung: Clement u. Desormes. *Ann. Chim.* 59, 329; *N. Gehl.* 4, 456.

Wasserfreie: F. C. Vogel. *Schw.* 4, 121. — Bussy. *Ann. Chim. Phys.* 26, 411; *J. Pharm.* 10, 368; *Mag. Pharm.* 8, 69; *N. Tr.* 9, 2, 65. — Wach. *Schw.* 50, 1. — H. Rose. *Pogg.* 39, 173. — Barreswil. *Compt. rend.* 25, 30.

Schwefelsaure Salze: Gay-Lussac. *Mem. d'Arcueil* 1, 215; *N. Gehl.* 4, 465; *Gilb.* 27, 86. — *Ann. Chim. Phys.* 63, 431; *Ann. Pharm.* 22, 305; *J. pr. Chem.* 11, 65. — Graham. *Phil. Mag. J.* 6, 329. — *Ann. Pharm.* 29, 27.

Wasserstoffschwefel:

Scheele. *Von der Luft und dem Feuer.* 153. — Berzelius. *Lehrb.* 2, 218. — Thénard. *Ann. Chim. Phys.* 48, 79; *Schw.* 64, 231; *Ann. Pharm.* 2, 11; *N. Tr.* 25, 2, 198. — Liebig. *Ann. Pharm.* 2, 27. — 18, 170.

Schwefelwasserstoff:

Scheele. *Opuscula* 1, 132. — Berthollet. *Scher. J.* 1, 367. — Fourcroy. *Crell Ann.* 1793, 2, 64. — A. Vogel. *J. Phys.* 82, 329. — Bischof. *Schw.* 39, 38. — H. Rose. *Pogg.* 47, 161.

Schwefelkohlenstoff:

Lampadius. *A. Gehl.* 2, 192. — Clement u. Desormes. *Ann. Chim.* 42, 121; *Scher. J.* 10, 512; *Gilb.* 13, 73. — Trommsdorff. *A. Tr.* 17, 1, 29. — Am. Berthollet. *Gilb.* 28, 427. — Vauquelin u. Robiquet. *Ann. Chim.* 61, 145; *N. Gehl.* 4, 12; *Gilb.* 28, 453. — Cluzel. *Ann. Chim.* 84, 72. — Berthollet. Thénard u. Vauquelin. *Ann. Chim.* 83, 252; *Schw.* 9, 301. — Berzelius u. Marcet. *Schw.* 9, 284; *Gilb.* 48, 135. — Berzelius. *Gilb.* 48, 177; *Schw.* 34, 75. — *Pogg.* 6, 444. — Zeise. *Schw.* 36, 1; 41, 98 u. 170; 43, 160. — Couerbe. *Ann. Chim. Phys.* 61, 225; Ausz. *J. pr. Chem.* 23, 83.
Schwefelbor: Berzelius. *Pogg.* 2, 145.
Schwefelphosphor: Marggraf. *Chym. Schrift.* 1, 47. — Pelletier. *Ann. Chim.* 4, 1. — Faraday. *Ann. Chim. Phys.* 7, 71. — R. Böttger. *Schw.* 67, 141; 68, 136. — *J. pr. Chem.* 12, 357. — Levol. *Ann. Chim. Phys.* 67, 332; *J. pr. Chem.* 15, 119. — A. Dupré. *Ann. Chim. Phys.* 73, 435; Ausz. *J. pr. Chem.* 21, 243. — Berzelius. *Ann. Pharm.* 46, 129, 255.

Schwefelmetalle:

Schwefelalkalimetalle: Vauquelin. *Ann. Chim. Phys.* 6, 5; *N. Tr.* 2, 2, 270. — Thénard. *Ann. Chim.* 83, 132; *Gilb.* 44, 94. — Gay-Lussac. *Ann. Chim.* 78, 86; *Gilb.* 41, 328; *Schw.* 24, 234. — *Ann. Chim. Phys.* 6, 321; *N. Tr.* 3, 1, 195. — *Ann. Chim. Phys.* 30, 24; *N. Tr.* 12, 2, 195. — Berzelius. *Schw.* 34, 1. — Berthier. *Ann. Chim. Phys.* 22, 225; *N. Tr.* 9, 1, 66. — *Ann. Chim. Phys.* 24, 273; *Mag. Pharm.* 5, 284. — H. Rose. *Pogg* 55. 41
Schwere Schwefelmetalle und Schwefelsalze: Deiman, Troostwyk, Nieuwland, Bondt u. Lauwerenburgh. *Crell Ann.* 1793, 2, 383. — Arfvedson. *Pogg.* 1, 49; *N. Tr.* 10, 2, 144. — Berzelius. *Pogg.* 6, 425.

Geschichte. Der Schwefel ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt. — Die Schwefelsäure war vielleicht schon den Arabern bekannt, jedoch erwähnt Basilius Valentinus zuerst ihre Bereitung aus Eisenvitriol: seit 1720 kam zuerst in England ihre Darstellung durch Verbrennen des Schwefels in Gebrauch. Die beim Erhitzen des rauchenden Vitriolöls übergehende weiße Materie, die man schon lange als *Eisöl* oder *Oleum glaciale Vitrioli* kannte, hielten Dollfuss (*Crell Ann.* 1785, 438) und Fourcroy (*Crell Ann.* 1791, 1, 363) für eine mit schwefliger Säure verbundene concentrirte, Winterl für eine mit überschüssigem Sauerstoff verbundene, F. C. Vogel für eine sehr entwässerte, mit einem unwägbaren begeistigenden Princip verbundene Schwefelsäure; allein grade Vogel's Versuche, so wie Döbereiner's (*Schw.* 13, 476), C. G. Gmelin's (*Schw.* 27, 439), Ure's (*Quart. J. of Sc.* 19, 62) und Bussy's (*J. Pharm.* 10, 368) bestätigten die schon von Scheele (*Opusc.* 2, 284) und Guyton-Morveau (in Seinen *Grundsätzen über die sauren Salze* 1, 179) vorgetragene Ansicht, daß dieses Eisöl als wasserfreie Schwefelsäure zu betrachten sei. — Die verhältnißweise Zusammensetzung der Schwefelsäure erforschten vorzüglich Richter, Klaproth, Bucholz und Berzelius. — Die schon lange beim Verbrennen des Schwefels beobachtete schweflige Säure wurde zuerst von Stahl genauer untersucht; 1771 von Scheele; 1774 von Priestley, der sie zuerst über Quecksilber als Gas auffing; 1782 u. 1789 von Berthollet, und 1797 von Fourcroy u. Vauquelin, welche viele schwefligsaure Salze kennen lehrten. Monge und Clouet stellten die schweflige Säure zuerst im tropfbaren Zustande dar, in welchem sie vorzüglich Faraday, Bussy, Wach und Delarive untersuchten. — Die unterschwefligsauren Verbindungen wurden zuerst

Vauquelin (*Crell Ann.* 1800, 2, 286), dann von Gay-Lussac und Herschel untersucht. — Welter und Gay-Lussac entdeckten 1819 die Unterschwefelsäure, Langlois 1841 die Trithionsäure, Fordos u. Gélis 1842 die Tetrathionsäure, Wackenroder 1846 die Pentathionsäure, Schützenberger 1869 die wasserstoffschweflige Säure. — An der Entdeckung der Pentathionsäure nimmt H. Ludwig (*Arch. Pharm.* [2] 85, 9) einen Antheil für sich in Anspruch.

Den von Scheele entdeckten Wasserstoffschwefel untersuchten vorzüglich Berzelius, Thénard und Liebig. — Der Schwefelwasserstoff wurde zwar schon von Rouelle d. J. bemerkt, jedoch von Scheele genauer, auch seiner Zusammensetzung nach, untersucht.

Die Zusammensetzung des von Lampadius entdeckten Schwefelkohlenstoffs wurde von Clement u. Desormes zuerst richtig erkannt. — Than entdeckte 1867 das Kohlenoxysulphid.

Die bei der Verbindung des Schwefels mit den Metallen häufig erfolgende Feuerentwicklung war zwar schon von Scheele bemerkt; Deimann, Troostwyk, Nieuwland, Bondt u. Lauwerenburgh zeigten jedoch zuerst, daß diese Feuerentwicklung auch bei abgehaltener Luft erfolge. Die Natur der Schwefellebern wurde vorzüglich von Vauquelin, Gay-Lussac und Berzelius aufgehellt. Letzterer erforschte außerdem am genausten die übrigen Schwefelmetalle und begründete die Lehre von den Schwefelsalzen.

Vorkommen. 1. Gediegen. 2. Als schweflige Säure. 3. Als Schwefelsäure. 4. Als Schwefelwasserstoff. 5. In den Schwefelmetallen. 6. In einigen organischen Verbindungen.

Darstellung. 1. Man trennt den gediegenen Schwefel durch Destillation von beigemengter Erde. In Sicilien destillirt man den vulkanischen Schwefel in großen irdenen, oben zur Seite mit einem Schnabel versehenen Töpfen oder auch in größeren gußeisernen, mit einem auflutirten Deckel und einem Abzugsrohr für den Schwefeldampf versehenen Kesseln. — 2. Man schmilzt den Schwefel aus. Der größte Theil des sicilianischen Schwefels wird noch immer durch Ausschmelzen in kleinen Röstshaufen oder in cylindrischen, oben offenen Oefen mit stark geneigter, eine auf die Abflußöffnung zuführende Rinne bildender Sohle, den *Calcarones*, gewonnen, in denen durch Verbrennen eines Theils des Schwefels (1/4 bis 1/2) die erforderliche Hitze erzeugt wird. Doch hat man angefangen, durch mäßiges Erhitzen in Eisenblechkästen, die in Darröfen stehen (Faugère), oder durch Hochdruckdampf in Eisencylindern, in welchen ein zweiter concentrischer Cylinder mit durchlöcherten Wänden das Schwefelerz enthält (E. u. P. Thomas), das Ausschmelzen zu bewirken. (*Rapp. du Jury internat.*, Paris 1868, 7, 14). — 3. Aus Schwefelkies oder Kupferkies gewinnt man durch Erhitzen und theilweises Verbrennen in Röstshaufen, Röstöfen oder Schwefeltreiböfen einen Theil des darin enthaltenen Schwefels. — 3. Man zieht den Schwefel des Schwefelerzes mit Schwefelkohlenstoff aus und destillirt letzteren vom gelösten Schwefel ab. (*Rapp. du Jury internat.* 7, 15).

Reinigung. Der nach einer dieser Weisen erhaltene Rohschwefel oder Treibschwefel kann mit Erd- oder Erztheilen gemengt sein, und Schwefelarsen, Selenschwefel und Asphalt aufgelöst erhalten; er wird gereinigt: 1. Durch Schmelzen und Decantiren. — Man schmilzt den Schwefel im gusseisernen Kessel, entfernt die gröbern Körper mittelst einer durchlöcherten Kelle, und gießt den Schwefel nach längerem Stehen von dem niedergefallenen feineren Pulver ab. Diese Reinigungsweise ist die unvollkommenste. — 2. Durch Destillation im Schwefelläuterofen. Nach der älteren Einrichtung ist dieses ein Galeerenofen, an dessen beiden Seiten gußeiserne Krüge, die Läuterkrüge, auf Bänken stehen. — Einrichtung von Michel: In einem großen gußeisernen Kessel, über welchem ein Gewölbe gemauert ist, wird Schwefel bis zum Kochen erhitzt; der Dampf begiebt sich durch einen weiten, aus Backsteinen gemauerten Canal seitwärts in eine große, eben so gemauerte Kammer, und verdichtet sich hier zuerst in Gestalt von Schwefelblumen, sammelt sich aber, wenn die Arbeit Tag und Nacht fortgesetzt und dadurch die Tem-

peratur der Kammer bis zum Schmelzpunct des Schwefels erhöht wird, im geschmolzenen Zustande auf dem Boden, und kann durch eine Seitenöffnung abgelassen werden (*Dictionn. technolog.*, Paris 1831, 19, 491). — 3. Durch Sublimation. — Auch hierzu dient der Michel'sche Apparat, nur wird die Arbeit öfters unterbrochen, so daß die Kammer nicht zu heiß wird. Der Schwefel setzt sich in pulveriger Gestalt an ihre Wandungen.

Der durch Schmelzen oder Destilliren gereinigte Schwefel wird in nassen hölzernen Formen theils in käseförmige Massen geformt, *Schwefelbrode*, theils in Stangen, *Stangenschwefel*, *Sulphur citrinum*; der sublimirte bildet die *Schwefelblumen*, *Flores sulphuris*, die durch Waschen mit Wasser von der anhängenden schwefligen und Schwefelsäure zu befreien sind.

Der nach (1) gereinigte Schwefel kann noch Erd- und Erz-Theile, und der nach (1,2 u. 3) gereinigte kann noch Arsen, Selen und bituminöse Theile enthalten. Vauquelin (*Ann. Chim. Phys.* 25, 50). Durch wiederholte theilweise Destillation, wobei diese Stoffe, als weniger flüchtig, vorzugsweise zurückbleiben, wird er immer reiner. Nach Osann (*Kastn. Arch.* 4, 344) läßt er erst bei der fünften bis sechsten Destillation keinen kohligen Rückstand mehr.

Stangenschwefel für sich, sowie Schwefelblumen mit Wasser, entwickeln beim Erhitzen Schwefelwasserstoff. Payen (*J. Pharm.* 8, 371). Feuchter Schwefel giebt beim Erhitzen Schwefelwasserstoff. Pleischl (*Kastn. Arch.* 4, 340). Schwefel entwickelt während der Verbindung mit Metallen, wie Kupfer, 0,1 Proc. oder weniger Wasserstoffgas, wenn er aber zuvor für sich geschmolzen wurde, nur eine Spur. Dumas (*Ann. Chim. Phys.* 50, 176). Hiernach hält der Schwefel entweder Schwefelwasserstoff absorbirt, wie Planche und Dumas annehmen, oder er enthält Wasserstoffschwefel, oder der Wasserstoff rührt vom Asphalt oder Wasser her. Nach Flückiger enthält aller Schwefel etwas unterschweflige Säure; s. I, 2, 171.

Den Gehalt des Schwefels an Arsen erkennt man nach Berzelius durch Abdampfen des fein gepulverten Schwefels mit Salzsäure zur Trockne, Ausziehen des Rückstandes mit Weingeist, und Fällen das Arsens aus dem Filtrate durch Zink. Aehnlich verfährt Westrumb, der jedoch Salz- und Salpetersäure zugleich anwendet. — Geiger u. Reimann (*Mag. Pharm.* 19, 139) digeriren den fein gepulverten Schwefel unter Schütteln mit Ammoniak und filtriren. Hält das Filtrat viel Schwefelarsen, so fällt dieses sogleich beim Zusatz von Salzsäure nieder; hält es wenig, nach vorherigem Abdampfen mit wenig Kali bis auf einige Tropfen. Aus reinem Schwefel nimmt Ammoniak nichts auf.

Selen findet man im Schwefel durch Auflösen desselben in kochender Kalilauge oder Schmelzen mit kohlens. Kali und Auflösen der Masse in Wasser. Das Filtrat, mehrere Tage der Luft dargeboten, setzt das Selen ab.

Eigenschaften. Der Schwefel tritt in verschiedenen Modificationen auf, die sich je nach ihrer Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff in drei Gruppen ordnen lassen: A. in Schwefelkohlenstoff löslicher Schwefel; — B. in Schwefelkohlenstoff löslicher, aber durch wiederholtes Lösen und Abdampfen darin unlöslich werdender Schwefel; — C. unlöslicher Schwefel. Er erscheint ferner in drei verschiedenen Aggregatzuständen: a. Fester krystallisirbarer Schwefel, welcher ausschließlich der ersten, b. fester amorpher Schwefel, welcher vorzugsweise der dritten Modification angehört, c. bei gewöhnlicher Temperatur weicher, halbflüssiger oder ölartiger Schwefel, welcher nach Berthelot in allen drei Modificationen vorkommen kann.

A. *In Schwefelkohlenstoff löslicher Schwefel.* — 1. *Rhombischer Schwefel.* *Oktaedrischer Schwefel, Alphaschwefel.* Der natürlich vorkommende und der aus Schwefelkohlenstoff oder irgend einem anderen Lösungsmittel bei nicht zu hoher Temperatur krystallisirte Schwefel erscheint in spitzen Rhombenoktaedern. Auch bei langsamer Ausscheidung des Schwefels aus Verbindungen bilden sich mitunter Krystalle. Schließ-

man Schwefel mit mäßig concentrirter wässriger Jodwasserstoffsäure in ein Glasrohr ein, so entstehen bei öfter abwechselndem Erwärmen und Abkühlen und entsprechender Bildung und Zersetzung von Schwefelwasserstoff durchsichtige rhombische Schwefelkrystalle. Hautefeuille.

Aller natürlich vorkommende Schwefel, auch der derbe, gehört dieser Modification an. — Aus geschmolzenem Schwefel scheiden sich in der Regel monoklinometrische Krystalle ab, aber bei 90° in überschmolzenem Schwefel bilden sich rhombische Krystalle. Man bringt 150 bis 200 Gramm gewöhnlichen raffinirten oder besser aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirten Schwefel in einen Kolben, der dadurch nach dem Schmelzen bis an den Hals gefüllt wird, zieht den oberen Theil des Halses zu einer capillaren, offenen Röhre aus, die man mehrfach auf- und nieder biegt, schmilzt den Schwefel im Oelbade bei 120° und bringt den Kolben in ein Gefäß mit Wasser von 95°; bei dieser Temperatur bleibt der Schwefel stundenlang flüssig; bei sehr langsamem Erkalten beginnen bei etwa 90° durchsichtige Krystalle von gleichem spec. Gewicht wie die Flüssigkeit sich zu bilden; wenn dieselben groß genug sind, dreht man rasch den Kolben um, so daß die Flüssigkeit in den Hals tritt, wo sie sofort erstarrt und die Krystalle ganz oder fast ganz frei läßt. Ein Zusatz von zwei bis drei Tropfen Schwefelkohlenstoff zum Schwefel vor dem Schmelzen begünstigt die Krystallbildung, ist aber nicht nothwendig. Schützenberger (*Compt. rend.* 66, 746; *J. B.* 1868, 150). — In ähnlicher Weise ist vielleicht der rhombisch-krystallisirte *Jungfernschwefel* entstanden, den Ulrich (*Jahresber. d. Hannov. naturh. Ges.* 1869, 35) unter der Decke von Erzrösthaufen fand, während Er auf der Oberfläche der Haufen unzweifelhaft durch Sublimation entstandene rhombische Krystalle beobachtete. S. auch Fritzsche (I, 2, 154). — In den Spalten eines Schwefelverbrennungsofens, nahe der Oberfläche desselben, fanden sich rhombische Schwefelkrystalle, wahrscheinlich durch sehr langsame Sublimation entstanden. Daubrée (*Ann. min.* [5] 1, 121; *J. B.* 1852, 829). — Der Schwefel erstarrt nur dann zu monoklinometrischen Krystallen, wenn ein Ueberschuß von geschmolzenem Schwefel vorhanden ist, sonst zu rhombischen. Brame (*Compt. rend.* 33, 538; *J. B.* 1851, 313).

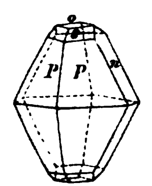



Fig. 4.

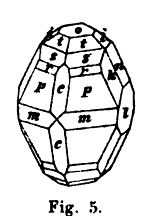


Fig. 5.

Krystallsystem rhombisch, Fig. 4 u. 5. Die Krystalle von vorherrschend pyramidalem Typus; die aus der Lösung in Schwefelkohlenstoff gewonnenen künstlichen Krystalle liefern meistens nur das Grundoktaeder P. Polkanten = 106°38′; = 84°50′; Mittelkante = 143°17′, Mitscherlich (*Ann. Chim. Phys.* 24, 264) an künstlichen Krystallen. Für dieselben Winkel findet Scacchi (*Zeitschr. d. deutschen geolog. Ges.* 4, 167) 106°25′, 85°7′, 143°23′ an natürlichen Krystallen aus der Solfatara von Neapel; Schrauf (*Wien. Akad. Ber.* 41, 794) 106°28′, 85°3′, 143°14′ an künstlichen Krystallen; Derselbe 106°26′, 85°8′, 143°21′ an natürlichen Krystallen von Swoszowicje; Brezina (*Wien. Akad. Ber.* 60, 548) maß 84°49′, 143°20′ an Krystallen aus einem Rösthaufen von Oker. Ueberhaupt kennt man jetzt 22 verschiedene Krystallformen. Am häufigsten erscheinen außer P noch s = $^1/_3$ P, o = 0P, n = P$\breve{\infty}$ (Fig. 4); m = ∞P, c = P$\bar{\infty}$; r = $^1/_2$ P; t = $^1/_5$ P, i = $^1/_3$ P$\breve{\infty}$, l = ∞P$\breve{\infty}$; k = P$\breve{3}$. ∞P : ∞P = 101°46′; 0P : $^1/_3$ P = 134°47′; 0P : P = 108°19′; 0P : P$\bar{\infty}$ = 113°6′; 0P : P$\breve{\infty}$ = 117°41′. Scacchi. Zwillinge haben ∞P als Zwillingsebene. Härte = 1,5 bis 2,5. Spaltbarkeit parallel P und ∞P, aber sehr unvollkommen.

Spec. Gew. des gediegenen Schwefels: 2,062 bis 2,070 Marchand u. Scheerer, 2,070 Ch. Deville, 2,069 H. Kopp (*Ann. Pharm.* 93, 129; *J. B.* 1855, 39), 2,072 Mohs, 2,050 Karsten, 2,033 Brisson; — des aus Schwe-

felkohlenstoff krystallisirten: 2,063 CH. DEVILLE, 2,050 MARCHAND u. SCHEERER, 1,927 BISCHOF; — des Stangenschwefels: 1,990 BRISSON, 1,977 bis 2,000 THOMSON, 1,868 BÖCKMANN; der Schwefelblumen (welche eine bedeutende Menge der Modification C, 3 enthalten) 2,086, LE ROYER u. DUMAS. — Sehr spröde und zerbrechlich, knistert beim Erwärmen mit der Hand durch Erzeugung von Rissen. — Wird durch Eintauchen in siedendes Wasser sehr zerreiblich, durch langsames Erwärmen nicht. DAGUIN (*Compt. rend.* 20, 1667). — Blaß grünlichgelb, bei jedesmaligem Erwärmen orangegelb. — Krystallisirter Schwefel und Schwefelblumen sind bei — 50° fast farblos, bei 0° blasser als bei höherer Temperatur, bei 100° stark gelb. SCHÖNBEIN (*J. pr. Chem.* 55, 161; *J. B.* 1852, 138). — Durchsichtig oder durchscheinend. — Lichtbrechende Kraft zu der des Wassers = 0,204 : 1,336. WOLLASTON. — Leitet nicht die Elektricität; wird beim Reiben mit anderen Körpern negativ elektrisch. Nach KNOX soll geschmolzener Schwefel den Strom einer 40-paarigen Batterie leiten; nach FARADAY ist er ebenfalls nicht leitend. — Von schwachem Geruch beim Reiben; von sehr schwachem Geschmack. — Schmelzpunct: 115° PERSON (*Compt. rend.* 23, 162; *J. B.* 1847 u. 1848, 73), H. KOPP (*Ann. Pharm.* 93, 129; *J. B.* 1855, 39), 114°,5 BRODIE (*Lond. R. Soc. Proc.* 7, 24; *J. B.* 1854, 305), 113°,6 (Erstarrungspunct) REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 46, 257; *J. B.* 1856, 41), 113° (Erstarrungspunct) MARCHAND (*J. pr. Chem.* 24, 395), 112°,2 FRANKENHEIM (*J. pr. Chem.* 16, 7), 111°,75 bis 112° MARCHAND u. SCHEERER, 111° QUINCKE (*J. B.* 1868, 21), 108 bis 109° DALTON. 107 DUMAS, 104°,5 BERZELIUS. Bei 115° ist das specifische Gewicht des geschmolzenen Schwefels = 1,8026, des festen = 1,892. H. KOPP. Nach OSANN (*Pogg.* 31, 33) ist das spec. Gew. des geschmolzenen Schwefels = 1,927. — Der geschmolzene Schwefel kann weit unter seinem Schmelzpunct flüssig bleiben. Er läßt sich durch Eintauchen in siedendes Wasser flüssig erhalten und erstarrt dann nur durch Berührung mit festem Schwefel oder durch Reiben des Gefäßes mit einem festen Körper. GERNEZ (*Compt. rend.* 63, 217; *J. B.* 1866, 30). Er bleibt noch unter 95° lange flüssig. SCHÜTZENBERGER (I, 2, 153). — Kleine Mengen bleiben oft noch bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. — Der Schwefel fängt zwischen 109 und 108° zu erstarren an. DUMAS. — Seine Temperatur sinkt während des Erstarrens auf 99 oder 100° und steigt wieder auf 109,4 bis 110°. MARX (*Schw.* 60, 1). — Größere Massen des geschmolzenen Schwefels können anfangs bis auf 108 und selbst 105° abkühlen; so wie jedoch das Erstarren beginnt, steigt ihre Temperatur auf 112° und bleibt so, bis Alles fest geworden ist. FRANKENHEIM. Das Erstarren erfolgt bei 111,5°; ist es beendigt, und die Temperatur des Schwefels schon etwas darunter gesunken, so steigt diese oft plötzlich wieder auf 111,5°. MARCHAND u. SCHEERER. — S. auch BELLANI (*N. Quart. J. of Sc.* 2, 469), FRANKENHEIM (*J. pr. Chem.* 16, 7). Die feinen Tropfen, welche sich aus Schwefeldampf an eine Glasplatte ansetzen, erstarren in der Ruhe erst nach mehreren Tagen zu glatten Kugeln, und auf diese Weise entstehen auch die Schwefelblumen; aber beim Erschüttern oder Aussetzen an das Licht erstarren sie in einigen Stunden unter Ausbreitung auf der Glasplatte zu undurchsichtigen Halbkugeln, die mit Krystallspitzen, dem Rhombenoktaeder angehörend, bedeckt sind. Beim Benetzen der Glasplatte mit Oel entstehen größere Krystalle und schneller. FRITZSCHE (*Pogg.* 42, 453). — Der nicht über 115° erhitzte geschmolzene rhombische Schwefel bleibt beim Erstarren eine Zeit lang durchsichtig. Schon unter seinem Schmelzpunct, bei 100 bis 114°,5, wird er theilweise, bei hinlänglich langem Erhitzen besonders des gepulverten Schwefels vollständig, in monoklinometrischen Schwefel umgewandelt, der erst bei 120° schmilzt; bei stärkerem

Erhitzen sinkt der Schmelzpunct auf 111°. Erhitzt man einen rhombischen Schwefelkrystall längere Zeit auf 110°, so wird er undurchsichtig und an den Kanten abgerundet. BRODIE. Die Umwandlungen durch stärkeres Erhitzen und sonstige Einwirkungen s. bei den folgenden Modificationen.

2. *Monoklinischer Schwefel. Prismatischer Schwefel, Betaschwefel.* Bildet sich aus rhombischem Schwefel in der Nähe von dessen Schmelzpunct; beim Erstarren größerer Massen geschmolzenen Schwefels, MITSCHERLICH, beim Erhitzen von Schwefel auf 100 bis 114°,5, BRODIE, bei der Sublimation oder Präcipitation aus Auflösungen bei einer dem Schmelzen nahen Temperatur, FRANKENHEIM, bei der Krystallisation aus Lösungen bei erhöhter, unter gewissen Umständen (s. unten) auch bei gewöhnlicher Temperatur.

a. Läßt man geschmolzenen Schwefel langsam zur Hälfte erstarren und gießt den flüssig gebliebenen Theil nach Durchbohrung der oberen Rinde ab, so erhält man den Schwefel in sehr langen, aber sehr dünnen schiefen rhombischen Säulen. MITSCHERLICH (*Ann. Chim. Phys.* 24, 264).

b. Durch Kochen mit absolutem Weingeist lösen sich alle Arten des Schwefels und geben beim Abkühlen zuerst monoklinometrische, völlig klare, kaum gefärbte Krystalle, die bald trübe werden. Aether und Chloroform wirken ähnlich, aber weniger sicher. Eine siedende Lösung von Schwefel in Benzol setzt bei hinlänglich langsamem Erkalten zwischen 80 und 75° nur monoklinometrische, dann bei weiterem Abkühlen bis zu 23 bis 24° neben diesen in immer wachsendem Verhältniß auch rhombische, unterhalb 22° nur rhombische Krystalle ab. CH. DEVILLE. — Man bringt Schwefel mit seinem halben Gewicht Schwefelkohlenstoff in ein Glasrohr, schmilzt dies zu, nachdem man zuvor durch Erhitzen des Schwefelkohlenstoffs zum Sieden die Luft ausgetrieben hat, erhitzt über 80° und kühlt rasch in einem Strahle kalten Wassers ab. Es setzen sich nach einiger Zeit, besonders bei gelindem Erschüttern der Röhre, lange durchsichtige Prismen ab, von denen man durch Umkehren der Röhre die Lösung rasch ablaufen läßt; aus letzterer scheiden sich zuerst noch monoklinometrische, dann rhombische Krystalle, mitunter auch etwas amorpher Schwefel ab. DEBRAY (*Compt. rend.* 46, 576; *J. B.* 1858, 83). — Eine siedende Lösung von Schwefel in Terpentinöl giebt bei raschem Abkühlen monoklinometrische, bei langsamem rhombische Krystalle. Bei längerem Erhitzen von Schwefelblumen mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Terpentinöl in siedender gesättigter Kochsalzlösung wandeln sie sich allmählich ganz in monoklinometrischen Schwefel um. ROYER (*Compt. rend.* 48, 845; *J. B.* 1859, 89). — Auch aus siedendem 95-proc. Weingeist erhält man monoklinometrischen Schwefel. DESCHAMPS D'AVALLON (*Compt. rend.* 58, 541; *J. B.* 1864, 140). — Beim Verdampfen einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur erhielt PASTEUR (*Compt. rend.* 26, 48) einmal neben rhombischen auch monoklinometrische Krystalle. — Aus Lösungen von weichem Schwefel in Schwefelkohlenstoff erhielt CH. DEVILLE mitunter, aber nicht immer, monoklinometrische Krystalle; Er hielt daher die Gegenwart weichen Schwefels für nothwendig zu ihrer Bildung.

c. Weingeistiges Schwefelammonium nahm in einer locker verstopften Flasche allmählich den Geruch nach Schwefeläthyl an, war nach 11 Monaten dunkelbraun geworden, enthielt kein Schwefelammonium mehr und hatte unterschwefligs. Ammoniak abgesetzt. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit schossen lange durchsichtige Nadeln von monoklinometrischem Schwefel an, die bald trübe wurden und sich mit fast farblosen

rhombischen Oktaedern von Schwefel bedeckten, während gleichzeitig die Aussche-
dung monoklinometrischer Krystalle fortdauerte. WETHERILL (*Sill. Am. J.* [2] 40,
330; *J. B.* 1865, 138).

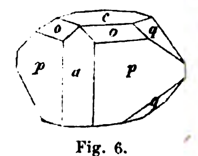


Fig. 6.

Krystallsystem monoklinisch. Fig. 6. Vorherrschend p =
∞P = 90°32′ und das auf die stumpfe Kante dieser Säule auf-
gesetzte basische Pinakoid c = 0P. 0P : ∞P = 94°5′. Dazu tritt
untergeordnet das Klinodoma q = P$\breve{\infty}$, die vordere Hemipyramide
o = —P und das Orthopinakoid a = ∞P∞. ∞P∞ : 0P = 95°46′;
0P : —P = 137°47′. P$\breve{\infty}$: P$\breve{\infty}$ (über c) = 90°18′. 0P : P$\breve{\infty}$ =
135°9′; —P : —P = 112°26′. Zwillingskrystalle nach zwei Gesetzen.
1. Zwillingsaxe die Hauptaxe und ∞P∞ die Zusammensetzungs-
ebene; dann bilden die beiden basischen Pinakoide mit einander einen Winkel von
168°28′ — 2. Zwillingsaxe senkrecht auf dem Klinodoma P$\breve{\infty}$, welches die Zusam-
mensetzungsebene bildet. Spaltbar parallel oP und ∞P. MITSCHERLICH (*Ann. Chim.
Phys.* 24, 264).

Spec. Gew. 1,892 MARCHAND u. SCHEERER, 1,958 CH. DEVILLE. 1,9..
RATHKE. Nach BREITHAUPT (*J. pr. Chem.* 4, 257) sind die monoklinischen Krystalle
spec. schwerer und etwas härter als die rhombischen. — Die durch Schmelzen er-
haltenen Krystalle sind [wohl in Folge eines geringen Gehalts an organischer
Substanz, I, 2, 160] blaß bräunlich gelb, die aus Lösungen erhaltenen fast
farblos, völlig durchsichtig. — Die Krystalle werden bei gewöhnlicher Tem-
peratur in einigen Tagen undurchsichtig, blassgelb und specifisch schwerer,
indem sie innerlich in den Zustand 1 übergehen, und äußerlich noch After-
krystalle von 2 darstellen. — Die leiseste Erschütterung, schon das Anblasen, be-
günstigt diese Umwandlung; läßt man die Krystalle möglichst langsam und ruhig 24
Stunden lang erkalten, so sind sie jetzt haltbarer. Die Umwandlung in 1 beginnt
mit der Bildung einzelner hellgelber, undurchsichtiger Puncte, die sich allmählich aus-
breiten. Sind die Krystalle ganz undurchsichtig geworden, so ist ihr spec. Gew. von
1,982 auf 2,038 gestiegen. Bei diesem Uebergange in 1 bilden sich immer Risse im
Innern. Erhitzt man umgekehrt Schwefel 12 Stunden lang auf 100 bis 110°, so sinkt
sein spec. Gew. von 2,049 auf 1,985; dasselbe steigt aber nach mehreren Tagen in der
gewöhnlichen Temperatur wieder auf 2,048. Läßt man Schwefel erstarren, in den
ein Thermometer taucht, und erschwert die Abkühlung des erstarrten Schwefels durch
Umgebung mit Baumwolle, so bewirken schwache Schläge an den Becher ein Steigen
des Thermometers um ¼ bis 1° und wiederholte um 2 bis 3°, indem der durch Er-
schütterung beschleunigte Uebergang des Schwefels 2 in Schwefel 1 mit Wärmeent-
wicklung verknüpft ist. Ist einmal der Schwefel völlig undurchsichtig geworden, so
bewirkt Erschütterung kein Steigen des Thermometers mehr. MARCHAND u. SCHEERER.
— Die beim Abkühlen des geschmolzenen Schwefels zuerst gebildeten Krystalle ver-
ändern sich, wenn man von ihnen den noch flüssigen Theil sogleich abgießt, langsamer
als die später in Masse gebildeten. MITSCHERLICH. Umgekehrt wandeln die aus Lö-
sungen zuerst, bei höherer Temperatur, abgeschiedenen Krystalle sich sehr rasch um
und bekommen eine durch Hervorragung von Oktaederspitzen rauhe Oberfläche, wäh-
rend die später gebildeten um so langsamer trübe werden, je niedriger die Abschei-
dungstemperatur war, und eine glatte Oberfläche behalten. CH. DEVILLE. Die Um-
wandlung wird durch Einwirkung der chemisch wirksamen Strahlen des
Sonnenlichts beschleunigt. BRAME (*Instit.* 1853, 305; *J. B.* 1853, 323). — Sie
erfolgt rasch durch Zerstoßen oder durch Berührung mit Lösungsmitteln,
besonders mit Schwefelkohlenstoff oder gesättigter Lösung von Schwefel in
Schwefelkohlenstoff, wobei sich auf der Oberfläche und im Innern rhombische
Pyramiden bilden; von den Berührungspuncten aus setzt die Umwandlung
sich rasch fort. Der Schwefel erwärmt sich dabei um 12°,1, entwickelt also
für 1 Gramm 2,27 (für 1 At. = 32 demnach 72,64) Wärmeeinheiten.
MITSCHERLICH (*Berl. Akad. Ber.* 1852, 636; *J. B.* 1852, 337). — Bei der Umwand-
lung monoklinometrischer Krystalle in den Flüssigkeiten, aus denen sie abgeschieden

sind, CH. DEVILLE, und beim Absatz rhombischer Krystalle aus einer Lösung in Schwefelkohlenstoff, die zuerst monoklinometrische Krystalle lieferte, DEBRAY, wird Wärme entwickelt.

Die (durch Schmelzen erhaltenen) monoklinometrischen Schwefelkrystalle lassen beim Lösen in Schwefelkohlenstoff eine äußere Hülle von unlöslichem Schwefel zurück, der, gleich der geringen Menge unlöslich gewordenen Schwefels, die beim Verdunsten der Lösung sich abscheidet, wohl von anhängendem weichen Schwefel stammt. CH. DEVILLE.

Der Stangenschwefel ist gleich nach dem Gießen monoklinometrischer, nach einiger Zeit aber rhombischer Schwefel, enthält jedoch nach CH. DEVILLE auch eine geringe Menge unlöslichen Schwefel, besonders im innern Theile.

3. *Weicher, in Schwefelkohlenstoff löslicher Schwefel.* Der aus Mehrfachschwefelalkali- und -Erdalkalimetallen durch Salz- oder Schwefel-Säure ausgeschiedene und der bei freiwilliger Zersetzung von Wasserstoffschwefel und langsamer Oxydation von Schwefelwasserstoffwasser an der Luft sich ausscheidende Schwefel. Beim Eingießen der Mehrfachschwefelalkalilösung in überschüssige Säure bildet sich Wasserstoffschwefel, beim Zusatz von Säure zu ersterer Lösung weicher Schwefel. Sind die Mehrfachschwefelalkalimetalle nicht bei völligem Abschluß der Luft bereitet worden, so enthalten sie unterschwefligs. Salz und liefern in Folge davon etwas unlöslichen Schwefel, der sich dem sofort abgeschiedenen oder, bei Bildung von Wasserstoffschwefel, nach zuvoriger Lösung in diesem, dem bei seiner Zersetzung sich ausscheidenden Schwefel beimischt. Bei Zersetzung von Schwefelalkalimetallen oder Schwefelwasserstoff durch oxydirende Agentien, wie Salpetersäure, Eisenchlorid u. s. w. bildet sich ebenfalls ganz oder theilweise unlöslicher Schwefel, s. unten. Der aus reinen wässrigen Mehrfachschwefelalkali-Metallen abgeschiedene Schwefel ist weich, vollkommen löslich in Schwefelkohlenstoff und krystallisirt aus der Lösung in rhombischen Oktaedern. BERTHELOT. [Dieser Schwefel ist wohl nur in der Form vom rhombischen verschieden, ähnlich dem überschmolzenen Schwefel und daher kaum als besondere Modification zu betrachten.]

Schwefelmilch, Lac sulphuris. Schwefel aus wässrigen Mehrfachschwefelmetallen in der Kälte ausgeschieden. - Man bereitet eine der folgenden Lösungen: a. Schwefelleber in Wasser. — b. Die Lösung a, durch Kochen mit Schwefel völlig gesättigt. BUCHOLZ. — c. Schwefels. Kali durch Glühen mit Kohle zu Schwefelkalium reducirt, in Wasser gelöst, in der Siedhitze mit Schwefel gesättigt. BUCHOLZ. — d. Kalilauge mit Schwefel bis zur Sättigung gekocht. — e. 1 Th. Kalk mit 3 Th. Wasser gelöscht, und mit 2 Th. Schwefel und 13 Wasser gekocht. — Eine dieser Flüssigkeiten, einige Tage hingestellt, filtrirt und hinreichend mit Wasser verdünnt, wird durch verdünnte Schwefel-, Salz- oder Essig-Säure gefällt. Bei e passt nur Salz- oder Essig-Säure. Man fügt die Säure unter Umrühren in kleinen Antheilen zur Schwefellösung, so daß diese nicht ganz zersetzt wird, sammelt den Niederschlag sogleich auf dem Filter, und wäscht ihn aus. Denn die Schwefellösungen, besonders d und e, halten auch unterschwefligs. Alkali, aus welchem bei Uebersättigung mit der Säure und längerm Stehen des Gemisches gelber Schwefel gefällt wird, der sich der Schwefelmilch beimengt. Vergl. WACKENRODER (*Br. Arch.* 26, 180).

Weißes Pulver, gewöhnlich mit einem Stich ins Graue, nicht ins Gelbe, zwischen den Fingern knirschend, von höchst geringem Geruch und Geschmack. — Nur das aus Schwefelkalium dargestellte ist in Folge eines aus der Pottasche stammenden Gehaltes an Schwefelkupfer grauweiß. Aus Schwefelcalcium dargestellte, so wie überhaupt jede völlig reine Schwefelmilch ist rein gelblich. OTTO (*Lehrb. d. Chem.* Braunschweig 1863, 2, 1, 627).

Daß die Schwefelmilch kein Hydrat des Schwefels ist, wie THOMSON angab, zeigten BUCHOLZ (*Taschenb.* 1808, 135) und BISCHOF (*Schw.* 43, 392). Sie entwickelt nach völligem Austrocknen beim Erhitzen kein Wasser, aber etwas Hydrothiongas, und schmilzt zu gewöhnlichem Schwefel zusammen. BERZELIUS (*Lehrb.* 1, 213). Da diese Entwicklung von Hydrothion constant ist, und sich dasselbe durch Waschen mit Wasser nicht entziehen läßt, und da die Schwefelmilch immer aus Flüssigkeiten niederfällt, welche Hydrothion enthalten, so hält sie H. ROSE (*Pogg.* 47, 166) für

Schwefel, dem Hydrothion oder vielmehr Wasserstoffschwefel anhängt. — Nach Osann (*Kastn. Arch.* 4, 344) hält sie auch 4 Proc. Kohle, natürlich nur als Beimengung.

4. *Amorpher löslicher Schwefel.* Als eine besondere Modification betrachtet BERTHELOT noch den aus unlöslichem Schwefel durch Behandlung mit Schwefelwasserstoffwasser in niederer Temperatur erhaltenen löslichen Schwefel. Unmittelbar nach der Umwandlung zeigt derselbe unter dem Mikroskop noch die Bläschenform des unlöslichen Schwefels; nach einigen Stunden beginnt er krystallische Puncte zu zeigen; nach mehreren Wochen ist er in der ganzen Masse krystallisch geworden. Bei seiner Bildung findet eine geringe Wärmeentwicklung statt, die bei Beschleunigung des Vorganges durch Zusatz von Weingeist zum Schwefelwasserstoffwasser meßbar wird und 2,7 Wärmeeinheiten für 1 Gramm beträgt. Er unterscheidet sich vom rhombischen Schwefel dadurch, daß er bei der Lösung in Schwefelkohlenstoff 15,4 Wärmeeinheiten, der rhombische nur 12,8 W.-E. für 1 Gr. absorbirt. Aus der Lösung wird immer nur rhombischer Schwefel erhalten. Es ist daher anzunehmen, daß sie rhombischen Schwefel enthält und daß der Ueberschuß der Wärmeabsorption bei Lösung des amorphen Schwefels durch Umwandlung desselben in rhombischen bedingt ist. Da dieser Ueberschuß der Wärmentwicklung bei Bildung des amorphen löslichen Schwefels gleich ist, so findet bei Ueberführung von unlöslichem Schwefel in rhombischen weder Wärmeentwicklung noch -Absorption statt. BERTHELOT.

B. *Weicher, in Schwefelkohlenstoff löslicher, aber durch wiederholtes Lösen und Abdampfen darin unlöslich werdender Schwefel.* Bildet sich neben weichem oder festem unlöslichem Schwefel bei stärkerem Erhitzen des Schwefels, bei Einwirkung von Brom und Chlor auf Schwefel, von Chlor auf Wasserstoffschwefel, bei Abscheidung von Schwefel aus den Jod-, Brom- und Chlorverbindungen und besonders aus den Säuren des Schwefels, und wahrscheinlich in allen Fällen, wo weicher unlöslicher Schwefel gebildet wird; s. diesen.

1. Bei Behandlung der durch starkes Erhitzen und rasches Abkühlen von Schwefel erhaltenen weichen, aus unlöslichem, weichem löslichem und rhombischem Schwefel bestehenden Masse mit Schwefelkohlenstoff lösen sich die beiden letzteren Modificationen; es bleibt, nachdem durch Abdampfen der rhombische Schwefel auskrystallisirt ist, eine zähe fadenziehende Masse, die nach freiwilligem Verdunsten des noch darin enthaltenen Schwefelkohlenstoffs zu *krümlichem Schwefel* erhärtet, welcher selbst in siedendem Schwefelkohlenstoff unlöslich ist und sich durch denselben von beigemengtem rhombischem Schwefel befreien läßt. Unmittelbar nach dem Erkalten enthält der schnell gekühlte weiche Schwefel mehr (bis zu 5,32 Proc.) löslichen weichen Schwefel, als nachdem er durch längeres Liegen erhärtet ist. MAGNUS u. WEBER (*Pogg.* 99, 145; *J. B.* 1856, 289).

2. Der aus unterschwefligs. Natron durch Säuren oder aus anderen Sauerstoff-, Jod-, Brom-, Chlorverbindungen des Schwefels unter geeigneten Bedingungen (s. bei unlöslichem Schwefel) abgeschiedene Schwefel giebt an Schwefelkohlenstoff fast nur weichen, beim Abdampfen (jedoch oft erst nach häufiger Wiederholung des Lösens und Abdampfens) unlöslich werdenden Schwefel ab. BERTHELOT.

3. Leitet man trocknes Chlor in eine gesättigte Lösung von Wasserstoffschwefel in Schwefelkohlenstoff, so löst sich viel weicher Schwefel. SELMI u. MISSAGHI (*Cimento* 2, 381; *J. B.* 1855, 302).

Der weiche Schwefel ist rein gelb, ölig oder zäh. Der durch Erhitzen bereitete ist nur dann rein gelb, wenn der dazu verwandte Schwefel absolut frei war von organischer Substanz und nicht mehr als einmal auf 300° erhitzt wurde, sonst mehr oder weniger röthlich. MAGNUS u. WEBER. Er erhärtet mit der Zeit von selbst, rasch beim Kneten mit einem Glasstabe und ist dann größtentheils unlöslich, enthält aber, wahrscheinlich in Folge der bei der Umwandlung auftretenden Wärmeentwicklung, auch etwas löslichen rhombischen Schwefel. BERTHELOT. — Erhärtet sofort beim Eintauchen in Terpentinöl. SALMI u. MISSAGHI. — Leichter löslich in Schwefelkohlenstoff als rhombischer Schwefel. CH. DEVILLE, MAGNUS u. WEBER. Die von den ausgeschiedenen Krystallen rhombischen Schwefels abgegossene Lösung enthielt in 100 Theilen 74 Th. weichen Schwefel (aus schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff bereitet). Reiner weicher Schwefel ist in jedem Verhältniß mit Schwefelkohlenstoff mischbar. In der Lösung geht er allmählich in rhombischen Schwefel über. SALMI u. MISSAGHI.

C. *Unlöslicher Schwefel.* Bildet sich neben der Modification B unter den bei derselben angegebenen Bedingungen und ferner bei Einwirkung concentrirten Sonnenlichtes auf eine Lösung von rhombischem Schwefel in Schwefelkohlenstoff, von Jod, Salpetersäure oder schwefliger Säure auf Schwefel in der Hitze, bei der Verdichtung von Schwefeldampf durch Wasser, Wasserdampf oder Luft, bei rascher unvollständiger Verbrennung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelkohlenstoff, bei der Zersetzung von Schwefelwasserstoff durch Oxalsäure in der Wärme, durch rauchende Salpetersäure, schweflige Säure, Eisenoxydsalze, Chromsäure und andere oxydirende Agentien. — Wenn Schwefel bei Gegenwart von schwefliger Säure aus einer Lösung abgeschieden oder aus der Dampfform verdichtet wird, so geht er immer theilweise in die unlösliche Modification über, während er völlig löslich und krystallisirbar ist, wenn die Abscheidung bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff erfolgt. BERTHELOT.

1. *Durch Einwirkung des Lichts.* — a. Das durch eine Linse concentrirte Sonnenlicht erzeugt in einer concentrirten Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff an seiner Eintrittsstelle eine gelben Fleck von unlöslichem Schwefel, welcher rasch an Dicke zunimmt, während in seiner Nachbarschaft und auf dem ganzen Wege des Strahlenbündels die Flüssigkeit durch äußerst feine ausgeschiedene Theile unlöslichen Schwefels sich trübt. Das austretende Licht wird dabei immer schwächer und zeigt völlige Absorption aller ultravioletten Strahlen und des brechbareren Theils des sichtbaren Spectrums bis zur Linie G, während das Spectrum von G bis A gänzlich unverändert bleibt. Es wird also die lebendige Kraft der chemischen Strahlen zur Umwandlung des löslichen Schwefels in unlöslichen verwandt. LALLEMAND (*Compt. rend.* 70, 182). — Elektrisches Licht wirkt in gleicher Weise. Gegenwart von Schwefelwasserstoff in der Lösung verhindert die Umwandlung. BERTHELOT. — Da die Umwandlung des rhombischen Schwefels in unlöslichen, welche in höherer Temperatur scheinbar unter Wärmeabsorption stattfindet, bei gewöhnlicher Temperatur weder von Wärmeabsorption, noch von Wärmeentwicklung begleitet ist (I, 2, 158), so muß bei der Umwandlung des in Schwefelkohlenstoff gelösten Schwefels durch das Licht die ganze Lösungswärme desselben (12,3 Wärmeeinheiten für ein Gramm) entwickelt werden. Das Licht verrichtet also bei der Umwandlung keine Arbeit, sondern leitet nur, wie in den meisten Fällen [?], wo es wirksam ist, den Proceß ein. BERTHELOT. (*Compt. rend.* 70, 941). — b. Läßt man unterhalb 130° geschmolzenen Schwefel im Sonnenlichte erstarren, so ist seine Oberfläche mit einem unlöslichen Häutchen bedeckt; beim Erkalten im Schatten findet dies nicht statt. Auch hier erfolgt die Umwandlung unter [übrigens nicht durch einen Versuch nach-

gewiesener] Wärmeentwicklung. — Fester Schwefel verändert sich im Sonnenlichte nicht. BERTHELOT.

2. *Durch Erhitzen unlöslich gewordener Schwefel.* — a. Erhitzt man geschmolzenen Schwefel bedeutend über seinen Schmelzpunct, so geht er aus dem öligen in einen zähen, terpentinartigen Zustand über, wird dunkel rothbraun und ist nur noch in dünnen Schichten durchsichtig. Bei noch höherer Temperatur bis zu seinem Siedepuncte wird er wieder flüssiger, doch nicht so flüssig, wie unter 120°, und durchsichtiger, behält jedoch seine braunrothe Farbe. Bei hinlänglich langsamer Abkühlung erstarrt er zu gewöhnlichem rhombischem Schwefel; gießt man aber den zähen oder besser noch den bei stärkerer Hitze wieder dünnflüssiger gewordenen Schwefel in möglichst kaltes Wasser, so bildet er eine weiche, elastische Masse, welche erst nach mehreren Tagen erhärtet. — Beim Ausziehen derselben mit Schwefelkohlenstoff bleibt unlöslicher Schwefel zurück. CH. DEVILLE. — Man betrachtete früher die weiche Masse als eine bestimmte Modification des Schwefels und bezeichnete sie als *weichen, amorphen Schwefel, Gammaschwefel.* In völlig reinem Zustande ist sie citronengelb, im durchfallenden Lichte in dünner Schicht grünlichgelb. MITSCHERLICH (*J. pr. Chem.* 67, 369; *J. B.* 1856, 288). — Gießt man stark erhitzten geschmolzenen Schwefel in eine Mischung von fester Kohlensäure und Aether, so erhält man die feste Form des zähen Schwefels, eine harte durchsichtige Masse, die bei gewöhnlicher Temperatur wieder weich und elastisch wird. BRODIE (*Lond. R. Soc. Proc.* 7, 24; *J. B.* 1854, 305). — Spec. Gew. des zähen [etwa 1/3 unlöslichen enthaltenden] Schwefels = 1,957 bis 1,961 MARCHAND u. SCHEERER, 1,919 bis 1,928 CH. DEVILLE, 1,91 bis 1,93 M. MÜLLER (*Pogg.* 127, 404; *J. B.* 1866, 118), 1,91 RATHKE (*Ann. Pharm.* 152, 185). OSANN fand es 2,027. — Gewöhnlich hat dieser zähe Schwefel mehr oder weniger dunkle Färbung, die man früher als wesentliche Eigenschaft betrachtete. MAGNUS (*Pogg.* 92, 308; *J. B.* 1854, 303) glaubte in den durch wiederholtes Erhitzen auf 300° und plötzliches Abkühlen erhaltenen rothen oder schwarzen Massen besondere Modificationen des Schwefels zu erkennen, die Er *rothen* oder *umgeschmolzenen* und *schwarzen Schwefel* nannte. MITSCHERLICH zeigte jedoch daß die Färbung von einer dem Schwefel beigemengten Spur Fett herrühre. 1/500 Fett macht ihn schwarz, in dünnen Schichten roth; Schwefel mit 1/3000 Fett gekocht, giebt rubinrothe Erstarrungskrystalle und beim Ausgießen des flüssig gebliebenen Theils in Wasser tief rubinrothen zähen Schwefel. Um die wahre Farbe des festen oder flüssigen Schwefels zu erkennen, darf man den zu schmelzenden Schwefel, der dem innern Theile der Stangen entnommen werden muß, nicht mit der Hand berühren. MITSCHERLICH. — Ebenso wie Fette wirken: Stearinsäure, Wachs, Wallrath, Paraffin, Ozokerit; etwas weniger Colophonium, Mastix, Guttapercha, Kautschuk; noch weniger: Bernstein, Zucker, Stärke, Baumwolle u. s. w., letztere drei erst bei 300°. Nicht nur der mit den Fingern berührte Schwefel wird bei 300° roth, sondern bei oft wiederholtem Schmelzen und Abkühlen auch der nicht berührte, wahrscheinlich durch Einwirkung des in der Luft enthaltenen Staubes. Der schwarze Schwefel, der schon durch 0,0003 seines Gewichts Paraffin erhalten werden kann, ist, obwohl durch eine fremde Beimischung verändert, als eine besondere Modification des Schwefels anzusehen, da er weicher und schmieriger ist, als anderer zäher Schwefel und beim Schmelzen in höherer Temperatur in geringerem Grade dickflüssig wird. MAGNUS u. WEBER (*Pogg.* 99, 145). Aehnlich wirken auch Naphtalin, Kreosot, Kampher, Terpentinöl, Kohle. Kampher bewirkt die Umwandlung schon bei 230°, Kohle bei 270°, die anderen Stoffe in höherer Temperatur. Während für sich geschmolzener Schwefel bei 270° zäh wird, bleibt der kohlehaltige dünnflüssig. Die schwarzen, zähen Massen sind nur zu etwa 1/5 in Schwefelkohlenstoff löslich; durch Zusammenschmelzen mit Wachs oder Oel bereiteter weicher Schwefel ist völlig darin löslich und scheidet sich in dunkelrothen rhombischen Krystallen daraus ab. MOUTIER u. DIETZENBACHER (*Compt. rend.* 60, 353; *J. B.* 1865,

137). Obige Zusätze ändern die Eigenschaften des Schwefels nicht wesentlich. Keller (*Bull. soc. chim.* [2] 4, 346; *J. B.* 1865, 138).

Die Bildung des weichen Schwefels beginnt oberhalb 120°, Brodie, bei 150°, Ch. Deville, bei 155°, Berthelot. Bei 160° fängt der Schwefel an, dick und roth zu werden; zwischen 220 und 250° ist er so dick, daß er beim Umkehren des Gefäßes nicht ausfließt und erscheint rothbraun. Dumas. Das Dickwerden erfolgt erst nahe bei 260°. Beim Erhitzen des geschmolzenen Schwefels bleibt seine Temperatur einige Zeit zwischen 250 und 260° stationär, worauf sie um so rascher steigt; umgekehrt kühlt sich über 260° erhitzter Schwefel anfangs ziemlich regelmäßig ab; nach dem Erkalten bis zu 260° wird plötzlich seine Temperatur einige Minuten hindurch stationär und oscillirt innerhalb weniger Grade auf und ab; hierauf sinkt sie regelmäßig. Also macht der Schwefel bei seinem Uebergange aus dem öligen in den dickflüssigen Zustand Wärme latent. Frankenheim. Hiervon abweichende Resultate von Marx s. (*Schw.* 60, 1). — Beim Erhitzen von Schwefel findet Beschleunigung der Erhitzung statt zwischen 130 und 160°, Gleichmäßigkeit statt Verlangsamung, zusammentreffend mit dem Maximum der Verdickung, zwischen 180 und 230°, beim Abkühlen aber, nicht in Uebereinstimmung hiermit, starke Verlangsamung der Abkühlung von 180 bis unterhalb 170° und von etwa 150° bis 145°, eine Beschleunigung derselben zwischen 165 und 160°. Ch. Deville. [Die Zahlen sind den Tabellen entnommen, von denen die weiteren Angaben Deville's zum Theil abweichen.] — Der Schwefel hat im dickflüssigen Zustande das spec. Gew. 1,751. Osann. — Die Ausdehnung des geschmolzenen Schwefels ist am schwächsten zwischen 150 und 200°, Despretz (*Compt. rend.* 7, 590), zwischen 160 und 180°, Moitessier (*Mém. de l'Acad. de Montpellier, Sect. des Sciences* 6, 1, 107; *J. B.* 1866, 27). Ch. Deville u. Berthelot bringen dies mit der bei ungefähr derselben Temperatur vorzugsweise stattfindenden Bildung von weichem Schwefel in Beziehung. — Der dünnflüssige Zustand des Schwefels bei stärkerem Erhitzen tritt ein bei 250°, Dumas; nach Osann schon bei 207°5. — Ist der Schwefel durch längeres Erhitzen bei 300° völlig in den braunrothen Zustand übergegangen, und man kühlt ihn rasch ab, so geht er nicht durch den dicklichen Zustand hindurch, und zeigt eine regelmäßige Temperaturabnahme; aber bei langsamer Abkühlung wird er dickflüssig mit gleichzeitiger Unterbrechung der Temperaturabnahme. Frankenheim. — Um eine möglichst viel weichen und unlöslichen Schwefel enthaltende und daher lange zäh bleibende Masse zu erhalten, muß man bis zur Dünnflüssigkeit erhitzen, da dann durch feinere Zertheilung in viel kaltem Wasser eine raschere Abkühlung und daher weniger Rückbildung von rhombischem Schwefel stattfindet. Man erhitzt am zweckmäßigsten auf 230 bis 260° Dumas, auf 260° Ch. Deville, nahe zum Siedepunct, Brodie. Man erhält am meisten unlöslichen Schwefel durch langes Schmelzen bei 360° und rasches Abkühlen. Schrötter (*Wien. Akad. Ber.* 2, 200; *J. B.* 1847 u. 1848, 366). Langdauerndes Schmelzen ist überflüssig. Dumas; Ch. Deville. — Die bei 155° in geringem Grade beginnende Bildung unlöslichen Schwefels findet von 170° an in höherem Maße statt; dies scheint die eigentliche Bildungstemperatur dieser Modification zu sein, die aber auch bei höheren Temperaturen sich nicht umändert. Durch bloses Eingießen in kaltes Wasser erhält man in der Regel nicht mehr als 30 bis 40 Proc. (35 Proc. Ch. Deville, bis 46 Proc. Magnus u. Weber) unlöslichen Schwefel, da das Innere der Masse sich zu langsam abkühlt. Durch Zertheilen in feine Fäden oder Körner erreicht man einen Gehalt bis zu 61 Proc., durch Eingießen in Aether bis zu 71 Proc. Gießt man den Schwefel brennend ins Wasser (wobei die sich bildende schweflige Säure zur Mitwirkung gelangt) und zertheilt ihn in sehr feine Körner, so enthält er noch mehr unlöslichen Schwefel, der sich aber in wenigen Tagen zum großen Theil in löslichen umwandelt. Man vermeidet dies durch Aufbewahren unter rauchender Salpetersäure oder schwefliger Säure; erstere bewirkt einen bleibenden Gehalt von 75, letztere von 86 Proc. Zusatz von Jod zum schmelzenden Schwefel bewirkt in geringerem Grade ebenfalls eine Vermehrung des unlöslichen Schwefels und Bildung desselben schon bei 155°. Berthelot.

Der zähe, elastische Zustand des erhitzten und gekühlten Schwefels beruht wahrscheinlich auf seinem Gehalt an weichem, vorübergehend in Schwefelkohlenstoff löslichen Schwefel. Magnus u. Weber. — Der weiche, amorphe Schwefel besteht aus Theilchen, die sich im „Utricularzustande" befinden. Brame (*Compt. rend.* 33, 538. — *Instit.* 1851, 394; *J. B.* 1851, 314).

Die zähe gekühlte Schwefelmasse erhärtet nach einiger Zeit von selbst. — Die Erhärtung findet vom Innern aus statt; sie wird befördert durch Kneten, durch Eintauchen in kochendes Wasser, durch das Sonnenlicht, DAGUIN (*Compt. rend* 20, 1667), durch die chemisch wirksamen Strahlen des Sonnenlichtes, BRAME (*Instit.* 1853, 396; *J. B.* 1853, 323), durch Uebergießen mit Schwefelkohlenstoff, MAGNUS. — Der erhärtete Schwefel schmilzt bei 112°, vorher zäh und durchsichtig werdend. BRODIE.

Bringt man den zähen Schwefel in ein Dampfbad, welches die eingetauchten Gegenstände auf 98° zu erwärmen vermag, so erwärmt er sich von 93° an sehr rasch bis auf 110° und ist dann hart und in den krystallischen Zustand übergegangen. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 76, 206; *Pogg.* 53, 2..). — Läßt man den in der Hitze zähen Schwefel in Oel fallen, so bedeckt er sich mit ausgebildeten Krystallen und wird undurchsichtig. FRITZSCHE.

Der beim Ausziehen des zähen Schwefels mit Schwefelkohlenstoff zurückbleibende unlösliche Schwefel ist ein sehr lockeres und leichtes Pulver, aus kleinen Säckchen bestehend, deren Inneres durch Lösen entfernt ist. CH. DEVILLE. Er bildet die wenigst stabile Modification des unlöslichen Schwefels; läßt sich zwar mehrere Jahre ohne vollständige Umwandlung aufbewahren, enthält aber schon nach einem Jahre viel (nach CH. DEVILLE nach mehreren Jahren nur wenig) löslichen Schwefel. BERTHELOT. Schmilzt erst bedeutend über 120°, wird aber schon bei niedrigerer Temperatur umgewandelt. BRODIE. — Durch wenige Minuten langes Kochen oder 3-tägiges Digeriren in der Kälte mit Weingeist wird er in seiner ganzen Masse bis auf einen geringen, dem unlöslichen Schwefel der Schwefelblumen entsprechenden Antheil in löslichen Schwefel umgewandelt; ähnlich wirkt kochender Aether. Bloses Befeuchten mit Schwefelnatriumlösung bewirkt in wenigen Minuten, Digeriren mit Schwefelwasserstoffwasser in drei Tagen, bei Zusatz von Weingeist, welcher bessere Benetzung bewirkt, schon in 30 bis 40 Minuten vollständige Umwandlung, Digeriren mit wässrigem Barythydrat, Baryumhyperoxyd, kohlens. und unterschwefligs. Natron oder Wasserstoffschwefel bewirkt theilweise Umwandlung in löslichen krystallisirbaren Schwefel. Berührung mit wässriger schwefliger Säure und theilweise auch mit Schwefel- oder Salzsäure wandelt ihn im Gegentheil in die stabilere Modification des unlöslichen Schwefels der Schwefelblumen um. BERTHELOT.

b. Bei Condensation von Schwefeldampf durch Wasserdampf entsteht weicher Schwefel. SELMI (*J. Pharm.* [3] 21, 418; *J. B.* 1852, 338). — Beim Einleiten von Schwefeldampf, der in einer Kohlensäureatmosphäre entwickelt ist, in Wasser entsteht weicher, undurchsichtiger, gelber Schwefel, vom spec. Gew. 1,87, daher als besondere Modification zu betrachten. Leitet man den Dampf mittelst eines Salzsäurestromes in Wasser, so erhält man weichen, durch Kneten nicht hart werdenden, fast ganz unlöslichen Schwefel von 1,82 spec. Gew., der aber etwas Wasser und Salzsäure enthält, die sich durch Pressen oder im Vacuum nicht ganz entfernen lassen. W. MÜLLER (*Pogg.* 127, 404; *J. B.* 1866, 118. — *Pogg.* 133, 347; *J. B.* 1868, 151). — Der durch Wasser verdichtete Schwefel ist nichts als Schwefel in Bläschenform, wie er auch bei rascher Verdichtung in der Luft auftritt. Erscheint unter dem Mikroskop als weiche durchsichtige, runde oder länglich an einander gereihte Kügelchen von etwa 0,02 M. Durchmesser, die nach etwa 10 Stunden ihre Durchsichtigkeit verlieren, brüchig werden, und dann 28,7 Proc. unlöslichen Schwefel enthalten, wie die Schwefelblumen. SESTINI (*Bull. soc. chim.* [2] 7, 195; *J. B.* 1867, 149). Der in Wasser und der bei Gegenwart schwefliger Säure in der Luft verdichtete Schwefel erscheinen nur

weichen Zustande identisch, enthalten aber nach dem Erhärten verschiedenartigen unlöslichen Schwefel. Berthelot (*Bull. soc. chim.* [2] 7, 197; *J. B.* 1867, 149).

3. *Unlöslicher Schwefel der Schwefelblumen.* — Man erschöpft die Schwefelblumen mit siedendem Schwefelkohlenstoff und wäscht mit absolutem Weingeist. Ch. Deville. — Man erhitzt nach dem Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff den Rückstand mit absolutem Weingeist, um einen darin enthaltenen Antheil weniger stabilen unlöslichen Schwefels löslich zu machen und behandelt ihn nochmals mit Schwefelkohlenstoff. Berthelot. — Citronengelb, zeigt oft Bläschenform. Stabiler als die vorige Modification, wahrscheinlich in Folge der Einwirkung der bei der Verdunstung des Schwefeldampfs in der Luft gegenwärtigen schwefligen Säure, jedoch nicht so stabil wie der aus Chlorschwefel abgeschiedene Schwefel. Berthelot. — Beginnt bei mehrjähriger Aufbewahrung in Schwefelkohlenstoff sich umzuwandeln und zu lösen. Ch. Deville. — Wird durch viertelstündiges Kochen mit Weingeist nicht merklich, aber durch dreitägige Berührung damit in der Kälte größtentheils, durch dreitägige, oder, bei gleichzeitigem Zusatz von Weingeist, durch 1/2- bis 3/4-stündige Digestion mit Schwefelwasserstoffwasser vollständig in löslichen Schwefel umgewandelt. Berthelot.

4. Durch *Zersetzung der Chlor-, Brom- und Jod-Verbindungen des Schwefels* erhält man die stabilste Varietät des unlöslichen Schwefels, die beim Kochen mit Weingeist sich nicht merklich löst, durch achttägige Digestion mit kaltem Weingeist sich nicht verändert, durch dreitägige Einwirkung von Schwefelwasserstoffwasser nur theilweise in Schwefelkohlenstoff löslich wird. Berthelot.

a. Man mischt destillirten Chlorschwefel mit dem 15- bis 20-fachen Maß Wasser, läßt das Gemisch unter öfterem Schütteln 6 Tage lang stehen, gießt die Flüssigkeit ab, trocknet den abgeschiedenen Schwefel in der Kälte und zieht ihn mit Schwefelkohlenstoff aus, welcher nur oder fast nur etwas unzersetzten Chlorschwefel löst. Auch wenn das zur Zersetzung dienende Wasser Weingeist, Essigsäure, Schwefelwasserstoff, Salpetersäure, Schwefelsäure enthält, wird dieselbe Schwefelvarietät gebildet. Der Schwefelkohlenstoff löst dann neben Chlorschwefel ein wenig weichen, beim Abdampfen ebenfalls unlöslich werdenden Schwefel auf. Der Schwefel ist rein gelb oder orangegelb, pulverig. Berthelot.

b. Bei der Zersetzung von Chlorschwefelkohlenstoff durch sein gleiches Maß verdünnter Sodalösung scheidet sich unter starker Erwärmung fast völlig in Schwefelkohlenstoff unlöslicher, hellgelber, amorpher Schwefel aus. Berthelot.

c. Bromschwefel wird noch langsamer von Wasser zersetzt als Chlorschwefel. Erst nach 18 Tagen ist die Zersetzung größtentheils vollendet; doch zieht Schwefelkohlenstoff aus dem orangerothen, in Form von Pulver und Körnern ausgeschiedenen Schwefel noch Bromschwefel aus, der durch mehrfach wiederholte Behandlung mit Wasser zersetzt werden muß. Es bildet sich dabei eine Spur röthlichen rhombischen Schwefels. — Mit überschüssigem Brom versetzter Bromschwefel giebt dasselbe Resultat. Berthelot.

d. Aus Jodschwefel wird durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff allein oder durch längeres Erhitzen auf 80 bis 100°, wobei der größte Theil des Jods sublimirt, und nachheriges Behandeln mit Schwefelkohlenstoff das Jod entfernt. Es bleibt amorpher, unlöslicher Schwefel, der noch eine Spur Jod enthält. Der Schwefelkohlenstoff giebt beim Abdampfen etwas weichen, unlöslichen, beinahe schwarzen Schwefel und rhombisch krystallisirten Schwefel, der eben-

falls etwas Jod enthält, mitunter auch einige anscheinend monoklinometrische Krystalle. BERTHELOT.

5. *Aus Sauerstoffverbindungen abgeschiedener Schwefel.* — Meistens zuerst weich oder halbflüssig, theilweise in Schwefelkohlenstoff löslich, aber durch wiederholtes Lösen und Abdampfen unlöslich werdend. Der unlösliche Theil wird, eben so wie der lösliche, durch Rühren oder Kneten mit einem Glasstabe rasch fest und enthält dann etwas löslichen, krystallisirbaren Schwefel. Mit Ausnahme des durch Salzsäure oder Schwefelsäure aus unterschwefligs. Salzen abgeschiedenen Schwefels ist diese Varietät nahezu oder völlig so stabil wie die aus Chlorschwefel erhaltene und vielleicht identisch damit. Bei der Darstellung muß man Temperaturerhöhung, alkalische Reaction der Flüssigkeit, Schütteln und Rühren, Lichteinwirkung und lange Dauer der Zersetzung vermeiden, da diese die Bildung löslichen Schwefels befördern. BERTHELOT.

a. Aus unterschwefligs. Natron. — Der durch Salzsäure aus wässrigem unterschwefligs. Natron gefällte Schwefel ist theilweise unlöslich in Schwefelkohlenstoff, FORDOS u. GÉLIS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 32, 385; *J. B.* 1851, 314); der durch starke Salzsäure abgeschiedene ist weich (*J. Pharm.* [3] 21, 418; *J. B.* 1852, 338). — *α.* Man gießt eine Lösung von 1 Th. unterschwefligs. Natron in 4 Th. Wasser in ihr halbes Volum concentrirte Salzsäure, mischt rasch, läßt einige Stunden stehen, bis die Flüssigkeit sich geklärt hat, gießt letztere ab, bringt den Schwefel auf ein Filter, wäscht rasch mit salzsäurehaltigem Wasser, da er mit reinem durchs Filter gehen würde, preßt nach dem Abtropfen ab und behandelt mit Schwefelkohlenstoff, welcher nur den kleineren Theil des Schwefels löst, der nach wiederholtem Abdampfen bei niederer Temperatur ebenfalls unlöslich wird oder höchstens in sehr geringer Menge löslich bleibt. Auch durch Behandeln von trocknem unterschwefligs. Natron mit trocknem Salzsäuregas oder durch Lösen des Salzes in concentrirter Salzsäure erhält man fast nur unlöslichen Schwefel; aber bei Anwendung verdünnter Lösung und Säure, meistens auch bei allmählichem Zusatz von Säure zur Lösung, besonders in ungenügender Menge, erhält man mehr oder weniger krystallisirbaren Schwefel, der mitunter aus der Lösung in Schwefelkohlenstoff zum Theil in anscheinend monoklinometrischen Formen krystallisirt. Schwache Säuren, wie Essig- oder Buttersäure liefern ebenfalls wegen der Langsamkeit der Zersetzung viel löslichen Schwefel. BERTHELOT. — *β.* Schwefelsäure wirkt wie Salzsäure, giebt aber einen etwas stabileren, oft röthlichen Schwefel. BERTHELOT. RATHKE (*Ann. Pharm.* 152, 183) fand, daß durch (verdünnte) Schwefelsäure nicht weicher, sondern fester Schwefel abgeschieden werde, giebt aber im Widerspruch damit an, daß derselbe eine zusammenhängende Masse gebildet habe. Er schreibt den weichen Zustand des durch Salzsäure ausgeschiedenen Schwefels einer Beimengung von gleichzeitig gebildetem Chlorschwefel zu, der darin zwar nicht chemisch nachweisbar, aber durch den Geruch zu erkennen sei. — *γ.* Der durch schweflige Säure abgeschiedene Schwefel ist dem aus Trithionsäure ähnlich. BERTHELOT. — *δ.* Rauchende Salpetersäure wirkt heftig auf unterschwefligs. Natron ein und giebt einen weichen, elastischen, trotz der stattgefundenen Erhitzung fast vollständig unlöslichen Schwefel. BERTHELOT.

b. Aus trithions. Kali. — Bei Zersetzung des krystallisirten Salzes durch Vitriolöl oder der Lösung durch verdünnte Schwefelsäure erhält man einen röthlichen, halbflüssigen Schwefel, der bei Behandlung mit Schwefelkohlenstoff wenig krystallisirbaren und viel unlöslichen Schwefel der stabilsten Modification liefert. Der durch Salzsäure erhaltene Schwefel ist

weißlich, größtentheils unlöslich, der durch Lösen krystallisirten Salzes in heißem Wasser abgeschiedene und der durch allmähliche Zersetzung bei mehrtägiger Aufbewahrung entstehende ist gelb, weich, theils löslich, theils unlöslich. BERTHELOT.

c. Aus tetrathions. Natron. — Bei Zusatz von Salz- oder Schwefelsäure zur Lösung des Salzes scheidet sich allmählich Schwefel ab, welcher größtentheils unlöslich ist und an Schwefelkohlenstoff etwas röthlichen Schwefel abgiebt, der aber allmählich größtentheils unlöslich wird und nur wenige, theils rhombische, theils anscheinend monoklinometrische Krystalle bildet. Auch der bei langsamer freiwilliger Zersetzung des gelösten Salzes ausgeschiedene gelbe Schwefel ist größtentheils unlöslich oder wird es beim Abdampfen der Lösung. Aus jodnatriumhaltiger Lösung scheidet Salpetersäure ein Gemisch von Jod und fast ganz unlöslichem Schwefel ab. BERTHELOT.

d. Aus Pentathionsäure. — Die wässrige Säure giebt bei freiwilliger Zersetzung theilweise unlöslichen, bei Zersetzung durch Schwefelsäure fast gänzlich unlöslichen Schwefel, ähnlich dem von b und c. BERTHELOT.

e. Aus schwefliger Säure. — *α*. Bei der Elektrolyse der wässrigen Säure scheidet sich am negativen Pol gelbröthlicher, halbweicher Schwefel aus, ähnlich dem der Polythionsäuren, mit nur einer Spur krystallisirbaren Schwefels. BERTHELOT. — *β*. Der durch Erhitzen von wässriger schwefliger Säure auf mindestens 160 bis 180° ausgeschiedene Schwefel ist in seinem äußern Theile unlöslich, im Innern löslich. Die Unlöslichkeit rührt von der Einwirkung der schwefligen Säure auf den geschmolzenen Schwefel her, da unlöslicher Schwefel für sich bei langsamem Abkühlen von 160° auf gewöhnliche Temperatur löslich wird und schweflige Säure den festen Schwefel selbst bei 100° weder unlöslich macht, noch auch die bei dieser Temperatur erfolgende langsame Umwandlung des unlöslichen Schwefels verhindert. BERTHELOT. — *γ*. Bei der Zersetzung wässriger schwefliger Säure durch Schwefelwasserstoff wird weicher Schwefel ausgeschieden. WACKENRODER. — Derselbe bildet mit wenig Wasser eine Emulsion, mit viel Wasser eine fast klare Flüssigkeit, die jedoch keine Lösung ist; durch Salzlösungen wird er als zähe, elastische Masse abgeschieden, die sich sehr lange unverändert erhält. SOBRERO u. SELMI (*Ann. Chim. Phys.* [3] 28, 210; *J. B.* 1850, 264). — Er ist theilweise unlöslich in Schwefelkohlenstoff. FORDOS u. GÉLIS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 32, 385; *J. B.* 1851, 314). — Es bildet sich derselbe Schwefel, wie aus Pentathionsäure, BERTHELOT; er enthält um so mehr unlöslichen Schwefel, je größer der Ueberschuß der schwefligen Säure ist, DE LUCA u. UBALDINI (*Compt. rend.* 64, 1200; *J. B.* 1867, 150). — Bei Einwirkung von schwefliger Säure auf Schwefelalkalien entsteht ein Gemenge von löslichem und unlöslichem Schwefel, welches bei Ueberschuß von Schwefelalkali fast nur den ersteren, bei Ueberschuß von schwefliger Säure größtentheils den letzteren enthält. BERTHELOT.

f. Aus Schwefelsäure. — *α*. Vitriolöl liefert bei der Elektrolyse am negativen Pol eine geringe Menge röthlichen unlöslichen Schwefels. BERTHELOT. — *β*. Bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Phosphorwasserstoff auf Vitriolöl scheidet sich weicher, gelber oder gelbröthlicher, fast völlig unlöslicher und in seinem löslichen Theile durch wiederholtes Lösen in Schwefelkohlenstoff und Abdampfen unlöslich werdender Schwefel ab. Bei Einwirkung von Vitriolöl auf Wasserstoffschwefel scheidet sich zunächst nur sehr wenig unlöslicher Schwefel ab; aber der Wasserstoffschwefel giebt später bei freiwilliger Zersetzung neben löslichem auch unlöslichen Schwefel, der wahrscheinlich zuerst darin gelöst geblieben ist. Rauchende Schwefelsäure giebt mit Wasserstoffschwefel ein Gemenge von löslichem und unlöslichem Schwefel. BERTHELOT.

6. *Durch unvollständige, aber rasche Oxydation aus seinen Verbindungen abgeschiedener Schwefel.*

a. Hemmt man die Verbrennung von Schwefelwasserstoffgas durch Abkühlung der Flamme mittelst eines hineingehaltenen kalten Körpers, so setzt sich an letzterem ein Gemisch von löslichem und unlöslichem Schwefel ab. BERTHELOT. — b. Durch Ersticken der Flamme von in einer Schale brennendem Schwefelkohlenstoffs mittelst eines übergedeckten Tellers bildet sich viel weicher, elastischer, fast völlig unlöslicher Schwefel. BERTHELOT.

c. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in rauchende Salpetersäure scheidet sich weicher, knetbarer, elastischer, röthlichgelber Schwefel aus, der nach 8 Tagen noch etwas weich, nach 14 Tagen hart ist. MUNSTER (*Nyt Mag. Naturvidensk.* 6, 120; *J. B.* 1851, 315). Derselbe läßt sich nach dem Erhärten durch kochendes Wasser wieder weich und elastisch machen, während er durch Erhitzen auf 100° für sich krystallisch wird. E. MULDER (*Scheik. Onderz.* 2, 1, 79; *J. B.* 1858, 83). — Bei Zersetzung von Schwefelwasserstoff durch Chlor, Jod, Untersalpetersäure, Salpetersäure, Königswasser, Eisenoxydsalzlösungen, SELMI (*J. Pharm.* [3], 21, 418; *J. B.* 1852, 338), Chlorschwefel, SELMI u. MISSHAGI, bildet sich weicher Schwefel. Der dadurch oder durch wässrige Chromsäure u. s. w. ausgeschiedene Schwefel ist fast völlig unlöslich. Der durch langsame Einwirkung des Sauerstoffs der Luft auf Schwefelwasserstoffwasser ausgeschiedene Schwefel ist dagegen löslich, weil er sich in Gegenwart eines Ueberschusses von Schwefelwasserstoff bildet. Wasserstoffschwefel und lösliche Mehrfachschwefelmetalle geben bei unvollständiger Oxydation durch Salpetersäure oder Zersetzung durch Chlor oder Brom ein Gemisch von löslichem und unlöslichem Schwefel. BERTHELOT.

Blauer Schwefel. — Beim Mischen concentrirter Eisenchloridlösung mit dem 50- bis 100-fachen Volum Schwefelwasserstoffwasser nimmt die Flüssigkeit tiefblaue Färbung an, wird aber gleich darauf durch gefällten Schwefel weiß. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 86, 373; *J. B.* 1853, 324). VOGEL jun. (*J. Pharm.* [3] 29, 433; *J. B.* 1856, 291). — Setzt man Schwefelleberlösung zu Eisenchlorid, so wird, wie beim Schwefelwasserstoffwasser, violett gefärbter Schwefel ausgeschieden, der sogleich gelb, dann mißfarbig wird. Setzt man Eisenchloridlösung tropfenweise zu Schwefelleberlösung, so entsteht ein gelber Niederschlag, der bei weiterem Zusatz allmählich grün, dann dunkelblau wird und diese Farbe 1/2 bis 1 Stunde behält, bis sie durch Ausscheidung von Schwefeleisen verdeckt wird. SCHIFF (*Ann. Pharm.* 115, 68; *J. B.* 1860, 83).

d. Bei der unvollständigen Oxydation unlöslicher Schwefelmetalle durch rauchende Salpetersäure scheidet sich gelber, weicher, fast völlig unlöslicher Schwefel aus. BERTHELOT.

7. *Durch Einwirkung von Salpetersäure, schwefliger Säure, Jod, Brom, Chlor auf geschmolzenen Schwefel.*

a. In Salpetersäure oder schwefliger Säure bei etwa 115° oder höherer Temperatur geschmolzener Schwefel wird theilweise unlöslich, jedoch nur an der Oberfläche, welche unmittelbar mit der Säure in Berührung war; im Innern bleibt er löslich. BERTHELOT. — b. Erhitzt man 400 Th. Schwefel mit 1 Th. oder noch weniger Jod, so wird derselbe schwarz, metallisch glänzend, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und bleibt lange elastisch. Jodkalium zeigt eine ähnliche Einwirkung. — Erhitzt man 100 Th. Schwefel mit 1 Th. Brom auf 200°, so erhält man viel weicheren, wachsgelben, zu 75 bis 80 Proc. in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefel. — Beim Erhitzen auf 240° im Chlorstrom verwandelt sich der Schwefel in eine weiche, leicht ausziehbare Masse, von der 65 bis 70 Proc. unlöslich sind und die

bei mehrstündigem Kneten plötzlich hart und in Schwefelkohlenstoff völlig unlöslich wird. Dietzenbacher (*Compt. rend.* 56, 39; *J. B.* 1862, 58).

Alle Arten des unlöslichen Schwefels sind völlig amorph; sie bilden im reinen Zustande meist sehr lockere Pulver. Wie in Schwefelkohlenstoff sind sie auch in allen anderen eigentlichen Lösungsmitteln des Schwefels nicht ohne vorgängige Umwandlung in die rhombische Modification löslich. Der feste unlösliche Schwefel wird durch dieselben und durch Wasser nur schwierig benetzt; der weiche läßt sich mit Wasser leicht zur Emulsion zertheilen. — Spec. Gew. = 2,046. Troost u. Hautefeuille (*Compt. rend.* 69, 48). — Durch Berührung mit Chlorschwefel, Bromschwefel, Jod, mit rauchender Salpetersäure und anderen oxydirenden Agentien werden die weniger stabilen Varietäten schon bei gewöhnlicher Temperatur in die stabilste Modification übergeführt, wie sie durch Zersetzung des Chlorschwefels durch Wasser erhalten wird. Berthelot. — Rhombischer Schwefel wird jedoch durch diese Körper bei gewöhnlicher Temperatur nicht umgewandelt. Selbst aus Chlorschwefel krystallisirter bleibt unverändert. Berthelot.

Der unlösliche Schwefel wandelt sich mit der Zeit von selbst in löslichen rhombischen Schwefel um, welcher die einzig dauernd beständige Form des Schwefels bildet. Die Umwandlung geht jedoch zum Theil sehr langsam vor sich; vor 50 Jahren bereitete Schwefelblumen enthielten noch unlöslichen Schwefel. Rascher und vollständig erfolgt dieselbe bei allen Varietäten durch Erhitzen über den Schmelzpunct und langsames Abkühlen, durch längeres Erhitzen auf 110 bis 120°, durch mehrwöchentliche (zum Theil schon weit kürzere) Berührung bei gewöhnlicher Temperatur mit Lösungen von Alkalien, Schwefelalkalien oder Schwefelwasserstoff, sowie durch Lösen in Schwefelalkalien und Fällen mit Säuren. Berthelot. Schon bei 60 bis 70° wandelt sich der unlösliche Schwefel langsam in löslichen um; bei 100° oder etwas darunter wird er durchsichtig, erhält das spec. Gew. 2,07 und zeigt dann unter dem Mikroscop und im polarisirten Licht krystallische (rhombische) Structur und ist leicht benetzbar mit Wasser und ohne Rückstand löslich in Schwefelkohlenstoff. Ch. Deville. — Wird durch Behandeln mit siedendem Wasser löslich. Schwerer schmelzbar als gewöhnlicher Schwefel, schmilzt aber bei anhaltendem Erwärmen auf 110 bis 120° und ist dann löslich. Fordos u. Gélis (*Ann. Chim. Phys.* [3] 32, 385; *J. B.* 1851, 314). — Wird bei 100° weich und schmierig und ist dann löslich. Magnus (*Pogg.* 92, 308; *J. B.* 1854, 303). — Erleidet bei längerem Erhitzen auf 100° deutliche Schmelzung in Folge der beim Uebergang in die lösliche Modification stattfindenden Wärmeentwicklung. Brodie (*Lond. R. Soc. Proc.* 7, 24; *J. B.* 1854, 305). — Aus weichem Schwefel bereiteter unlöslicher Schwefel sintert beim Erwärmen auf 100° zusammen, wird löslich und erwärmt sich dabei auf 104 bis 106°. Bei dem aus Schwefelblumen bereiteten war, wohl wegen Langsamkeit der Umwandlung, nicht mit Sicherheit eine Temperaturerhöhung zu bemerken. R. Weber (*Pogg.* 100, 127; *J. B.* 1857, 116). — Gegen den Einfluß der Wärme ist der aus unterschwefligs. Salzen abgeschiedene unlösliche Schwefel am wenigsten stabil. Viertelstündiges Erhitzen auf 100° wandelt ihn vollständig in löslichen um; der durch Erhitzen dargestellte ist beständiger, aber weniger beständig als der aus Schwefelblumen; der aus Chlorschwefel bereitete erleidet anfangs eine raschere Umwandlung als der aus Schwefelblumen, wahrscheinlich weil er noch weichen Schwefel enthält; aber der nach Verlauf einer Viertelstunde noch unverändert gebliebene Antheil desselben wandelt sich weit langsamer um, als dieser. — Auch durch Erhitzen in Wasser oder neutraler Salzlösung auf 100 bis 115° wird der Schwefel löslich. — Bei der Umwandlung in löslichen Schwefel findet Temperaturerhöhung statt, die zwar beim Erwärmen auf 100° wegen zu langsamen Verlaufs meistens nicht, bei der rascheren Umwandlung bei 110 bis 112° aber deutlich zu bemerken ist, und zwar im Allgemeinen in um so

höherem Grade, je stabiler die sich umwandelnde Modification ist. Diese Wärmeentwicklung ist nicht durch die Gegenwart weichen Schwefels bedingt; denn selbst aus 50 Jahre alten Schwefelblumen bereiteter unlöslicher Schwefel zeigte sie, obgleich in geringerem Grade. Berthelot. — Diese Temperaturerhöhung kann jedoch nur darauf beruhen, daß der unlösliche Schwefel eine etwas größere specifische Wärme besitzt als der rhombische, da bei der Umwandlung in diesen in niederer Temperatur (18°5') durch Schwefelwasserstoffwasser keine Wärmeentwicklung stattfindet; s. S. 158. Berthelot (*Compt. rend.* 70, 941). — Diesen Angaben entgegengesetzt fand Favre, daß der rhombische Schwefel bei der Oxydation zu Schwefelsäure mehr Wärme erzeugt, als der unlösliche, und zwar so viel, daß bei Ueberführung eines Aequivalents rhombischen Schwefels (S = 16) in unlöslichen 3102 Wärmeeinheiten entwickelt werden müßten. Oelartiger Schwefel, aus unterschwefligs. Natron durch concentrirte Salzsäure abgeschieden, entwickelt beim Uebergang in festen unlöslichen Schwefel für ein Aequivalent mindestens 3804 Wärmeeinheiten. Favre (*J. Pharm.* [3] 24, 344; *J. B.* 1853, 26). Für kurz vorher geschmolzenen und krystallisirten oder weichen Schwefel fanden Favre u. Silbermann (*Ann. Chim. Phys.* [3] 34, 447; *J. B.* 1852, 22) ebenfalls eine höhere Verbrennungswärme als für seit längerer Zeit krystallisirten.

Berthelot nimmt an (*Leç. de Chim.*, Paris 1864 u. 1865, 179), daß auch in mehreren Verbindungen der Schwefel in verschiedenen Zuständen vorhanden sei; Er betrachtet den Schwefel der Mehrfach-Schwefelalkalimetalle als löslichen, den der unterschwefligs. Salze und des Chlorschwefels als unlöslichen Schwefel. Früher hatte Er ganz allgemein angenommen, daß in allen Verbindungen, in welchen der Schwefel das elektronegative Element bilde, löslicher, in allen denen, in welcher er das elektropositive Element bilde, unlöslicher Schwefel enthalten sei und daß, wenn eine Schwefelvarietät eine ihrem Zustande nicht entsprechende Verbindung eingehe, dies erst nach vorgängiger Umwandlung in die betreffende Varietät geschehe. Er begründete dies außer durch die Entstehungsweise der verschiedenen Modificationen auch dadurch, daß bei der Elektrolyse des Schwefelwasserstoffwassers nur löslicher Schwefel am positiven Pole auftrete, während bei der schwefligen Säure fast ausschließlich unlöslicher am negativen Pole sich abscheide, daß der lösliche Schwefel sich leichter mit Metallen vereinige; der unlösliche dagegen leicht, und zwar anscheinend um so leichter, je stabiler er sei, der lösliche aber nur sehr langsam und schwierig in schwefligs. Alkalien sich löse, und daß nach Favre (*J. Pharm.* [3] 24, 343) der unlösliche Schwefel der Schwefelblumen leichter durch unterchlorige Säure oxydirt werde, als rhombischer. — Nach Cloez (*Compt. rend.* 46, 485; 47, 819; *J. B.* 1858, 75 u. 78) bildet sich aber, abgesehen von der Entstehung löslichen Schwefels bei der langsamen Zersetzung von Chlorschwefel und unterschwefligs. Salzen, auch bei der Elektrolyse von Schwefelwasserstoffwasser und Schwefelarsensäure, H^3AsSO^5, in welcher der Schwefel als elektronegatives Element enthalten ist, und bei der Zersetzung ihres Kalisalzes durch concentrirte Salzsäure unlöslicher Schwefel; unlöslicher Schwefel vereinigt sich ohne vorher umgewandelt zu werden, leichter mit Eisen und Quecksilber und giebt mit Wasserstoff im Entstehungszustande mehr Schwefelwasserstoff als rhombischer Schwefel; rhombischer Schwefel wird durch siedendes concentrirtes wässriges übermangans. Kali oxydirt, ohne daß der zurückbleibende Theil umgewandelt wäre. Er bestreitet daher die Richtigkeit von Berthelot's Ansicht und nimmt an, daß sich aus allen Verbindungen zunächst unlöslicher Schwefel ausscheide, der erst durch Einfluß der umgebenden Flüssigkeit oder langsam von selbst in löslichen sich umwandele. — Nach Pean de St. Gilles (*Ann. Chim. Phys.* [3] 54, 49. — *Compt. rend.* 48, 398; *J. B.* 1858, 77) vereinigt dagegen rhombischer Schwefel sich leichter mit Quecksilber als unlöslicher, und letzterer wird bei 80° leicht, rhombischer sehr wenig von Salpetersäure gelöst, auch wenn beide Modificationen völlig gleichen Zertheilungszustand besitzen. — Erhitzt man mit Salpetersäure bis zum Schmelzpunct des Schwefels, so verhalten sich beide Arten gleich, da dann auch der lösliche Schwefel oberflächlich in unlöslichen umgewandelt wird. In Berührung mit Eisen und Wasser bildet rhombischer Schwefel in gleicher Zeit mehr Schwefeleisen, als der unlösliche. Berthelot. — Beim Kochen von Schwefelblumen mit zweifach-schwefligs. Natron löst sich zuerst die in Schwefelkohlenstoff unlösliche Modification. Faucher (*J. Pharm.* [3] 41, 207; *J. B.* 1862, 58).

Der Schwefel siedet bei 448°4 (bei 450° unter 0,77989 Meter Druck. [Re]GNAULT (*Mém. de l'Acad. des sciences* 26, 526; *J. B.* 1863, 65; *das.* auch Tab.

der Dampfspannungen bei versch. Temperaturen), bei 447°, HITTORF (*Pogg.* 126, 196; *J. B.* 1865, 130), bei 440°, DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 50, 175), bei etwas über 440°, H. DEVILLE u. TROOST (*Compt. rend.* 45, 821; *J. B.* 1857, 11), bei 293°, H. DAVY, und verwandelt sich in einen pomeranzenfarbigen Dampf von schwachem, eigenthümlichem Geruch, der an kältere Körper feine Schwefeltropfen absetzt. — Er bildet schon bei gewöhnlicher Temperatur ein wenig Dampf, durch Einwirkung auf metallisches Silber wahrnehmbar. BRAME (*Instit.* 1851, 421; *J. B.* 1851, 314). — Der Dampf des Schwefels besitzt bei Temperaturen, die nicht sehr weit über seinem Siedepuncte liegen, die dreifache Dichte, welche ihm nach dem Atomgewichte des Schwefels zukommen würde, = 6,5635, DUMAS, 6,9, MITSCHERLICH, enthält also im Molekül 6 At. Schwefel, nimmt aber bei sehr hohen Temperaturen die normale, einem Dampfe von 2 At. im Molekül zukommende Dichte an. Spec. Gew. bei 860° und 1040° gefunden = 2,23, H. DEVILLE u. TROOST (*Compt. rend.* 56, 891; *J. B.* 1863, 17), bei 714 bis 743° = 2,7, bei 834 bis 1162° = 2,36, BINEAU (*Compt. rend.* 49, 799; *J. B.* 1859, 26). Berechnet = 2,216.

Der Schwefel ist 2-, 4- oder 6-werthig. — Atomgewicht = 32. — STAS (*Unters. über d. Ges. d. chem. Prop.*, Leipzig 1867, 177 u. 214; *J. B.* 1867, 18) fand durch Combination von 5 Synthesen des Schwefelsilbers und 6 Reductionen von schwefels. Silberoxyd durch Wasserstoffgas für O = 16 das Atomgew. des Schwefels = 32,074, für das von Ihm als wahrscheinlicher betrachtete Atomgew. O = 15,96 also 31,994. Aus den von STAS veröffentlichten analytischen Daten berechnen sich die etwas abweichenden Zahlen 32,059 und 31,978.] — DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 55, 146; *J. B.* 1859, 2) erhielt bei der Synthese von Schwefelsilber in 5 Versuchen (für Ag = 108) die Zahlen 31,996 bis 32,100, im Mittel 32,020 [für das von STAS ermittelte Atomgew. des Silbers = 107,93 also = 31,992]. — H. STRUVE (*Oefvers. R. Vet. Acad. Förhandl.* 6, 194; *J. B.* 1851, 313) fand durch Reduction von schwefels. Silberoxyd (für Ag = 108) in 6 Versuchen von 31,940 bis 32,086, im Mittel 32,0026 [für Ag = 107,93 = 31,982]. — ERDMANN u. MARCHAND zerlegten Zinnober durch Kupfer; 4 Versuche ergaben (Hg = 200,14) 31,979 bis 32,027, im Mittel 32,011 [für Hg = 200 = 31,989]. — BERZELIUS (*Berz. J. B.* 1845, 38) fand durch Umwandlung von Chlorsilber in Schwefelsilber (für Ag = 107,97, Cl = 35,48) in 3 Versuchen 32,10 bis 32,12, im Mittel 32,11. Früher hatte Er bei Umwandlung von Blei in schwefels. Bleioxyd in drei Versuchen die Zahlen 32,04 bis 32,20, im Mittel 32,13 erhalten; Er hielt deshalb das Gesammtmittel = 32,12 für das wahrscheinlichste Atomgewicht.

Die Flamme von Wasserstoff, der über erhitzten Schwefel geleitet ist, zeigt einen schön blauen Kern, welcher ein schwach unterbrochenes Spectrum mit zahllosen grünen, blauen und violetten Linien giebt, unter denen 3 breite violette besonders hervortreten. MULDER (*J. pr. Chem.* 91, 112; *J. B.* 1864, 109). — An der Luft verbrennender Schwefel giebt ein ununterbrochenes Spectrum. Läßt man aber Schwefeldampf oder schweflige Säure oder Schwefelsäuredampf in eine Wasserstoffflamme treten, so erscheint der innere Flammenkern schön blau und giebt etwa 20 fast gleich weit entfernte Linien im Grün und Blau, die nach der Seite des Violett sich in Streifen gruppiren. SALET. — Eine gegen kalte Körper brennende Wasserstoffflamme zeigt in Folge des daran haftenden Staubes, welcher Schwefel oder leicht zersetzbare Schwefelverbindungen enthält, einen blauen Ring. Frische Bruchflächen oder zuvor in der Knallgasflamme geglühte Theile der Körper zeigen die Erscheinung nicht. Sie wird hervorgerufen durch Schwefel, Schwefelmetalle, Schwefelsäure, durch leichter zersetzbare schwefels. Salze. Die Knallgasflamme und die Flamme von Weingeist, Schwefelkohlenstoff, Kohlenoxyd, Sumpfgas, Leuchtgas geben die Reaction nicht. BARRETT (*Phil. Mag.* [4] 30, 321; *J. B.* 1865, 138). Die Wasserstoffflamme, welche blaue Färbung erhalten hat durch Brennen gegen die Oberfläche von Vitriolöl oder dadurch, daß sie abgekühlt wird durch feste schwefels. Salze oder durch kalte Körper, an welchen sulphathaltiger Staub haftet, zeigt dasselbe Spectrum, wie beim Einführen von Schwefeldampf. SALET (*Bull. soc. chim.* [2] 11, 302).

Verbindungen des Schwefels.

Schwefel und Sauerstoff.

A. *Unterschweflige Säure.* $H^2S^2O^3 = H^2.O^2.S^2O$.

Dithionige Säure, Schwefeloxyd, geschwefelte schweflige Säure.

Das Anhydrid der unterschwefligen Säure, welches die Zusammensetzung S^2O^2 haben würde, ist nicht bekannt.

Erzeugt sich in Verbindung mit Salzbasen: 1. Wenn man die Lösung eines Mehrfach-Schwefelalkalimetalls der Luft darbietet. $K^2S^2 + 3O = K^2.O^2.S^2O$. — 2. Wenn man Schwefel mit einem Alkalihydrat gelinde schmilzt oder mit der wässrigen Lösung kocht. Hierbei entsteht zugleich Fünffach-Schwefelmetall. $6KHO + 12S = K^2.O^2.S^2O + 2K^2S^5 + 3H^2O$. — Bei sehr gelindem Schmelzen von Schwefel mit krystallisirtem kohlens. Natron unter stetem Umrühren nimmt das zuerst gebildete Schwefelnatrium aus der Luft Sauerstoff auf und verwandelt sich unter gelindem Erglühen in unterschwefligs. Natron. Walchner. — 3. Wenn man wässrige Lösungen verschiedener Alkalisalze, mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, an der Luft bis zum Kochen erhitzt. Auf diese Weise entsteht sehr wenig unterschwefligs. Alkali bei Borax, chlors., essigs. und einfach-weins. Kali, bei phosphors. und essigs. Natron und essigs. Baryt und eine Spur bei schwefels. und salpeters. Kali und bei schwefels. Natron. L. A. Buchner (*Repert.* 61, 361. — Beim Kochen von Schwefelblumen mit verdünntem wässrigen pyrophosphors. Natron entsteht unter vorübergehender Rothbraunfärbung und Schwefelwasserstoffentwicklung unterschwefligs. Natron. Girard (*Compt. rend.* 56, 797; *J. B.* 1863, 147). — 4. Wenn man Schwefel mit chroms. Kali zusammenschmilzt oder Schwefelleber mit wässrigem einfach-chroms. Kali erhitzt. Döpping. — 5. Wenn man die Lösung eines Schwefelalkalimetalls mit schwefliger Säure versetzt. Vauquelin. Es wird hierbei Schwefel und Schwefelwasserstoff frei und neben dem unterschwefligs. Alkali auch etwas schwefligs. gebildet. Mitscherlich (*Pogg.* 8, 441). — 6. Wenn man die Lösung eines schwefligs. Alkalis mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalimetall versetzt. — 7. Wenn man ein wässriges schwefligs. Alkali mit Schwefel kocht, der reichlich gelöst wird. $K^2.O^2.SO + S = K^2.O^2.S^2O$. — 8. Wenn man in wässrigen Säuren lösliche Metalle, wie Zink, Eisen u. s. w. in wässriger schwefliger Säure löst. 2 At. Zink bilden mit 3 At. schwefliger Säure 1 At. schwefligs. und 1 At. unterschwefligs. Zinkoxyd. $2Zn + 3H^2.O^2.SO = Zn.O^2.SO + Zn.O^2.S^2O + 3H^2O$. Mitscherlich. Nach Schützenberger ist die Bildung von unterschwefligs. Zink eine secundäre, indem ihr die Bildung von wasserstoffschwefligs. vorangeht (I, 2, 173). Nach Risler-Beunat bildet sich zunächst Pentathionsäure (I, 2, 175). — 9. Beim Verbrennen von Kalium in Schwefligsäuregas bildet sich unterschwefligs. Kali neben Mehrfach-Schwefelkalium und schwefels. Kali. Schiff (*Ann. Pharm.* 117, 92; *J. B.* 1861, 119). — 10. Aus tetrathions. Kali und Einfach-Schwefelkalium. $K^2.O^2.S^4O^4 + K^2S = 2K^2O^2.S^2O + S$. Chancel u. Diacon. — 11. Bei der Zersetzung von Schwefelstickstoff durch Wasser entstehen unterschwefligs., trithions. und freies Ammoniak. $4N^2S^2 + 15H^2O = (NH^4)^2.O^2.S^2O + 2(NH^4)^2.O^2.S^3O^4 + 2NH^3$. Bei der Zersetzung durch wässriges Kali entstehen unterschwefligs. und schwefligs. Kali und Ammoniak. $2N^2S^2 + 6KHO + 3H^2O = K^2.O^2.S^2O + 2K^2.O^2.SO + 4NH^3$. Fordos u. Gélis (*Compt. rend.* 31, 702; *J. B.* 1850, 281). — 12. Beim Lösen von Selen in schwefligs. Alkalien neben unterschwefels. (und selendithionigs., Rathke) Alkali. Rathke u. Zschiesche (*J. pr. Chem.* 92, 141; *J. B.* 1864, 143). —

13. Bei Einwirkung von wässriger schwefliger Säure auf Schwefel bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, leichter beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 80 bis 90° eine kleine Menge freier unterschwefliger Säure, vielleicht neben Pentathionsäure. FLÜCKIGER (*Pharm. Vierteljahrsschr.* 12, 322; *J. B.* 1863, 149). [Das Vorhandensein von unterschwefliger Säure wurde nur aus dem Verhalten gegen Silberlösung gefolgert.] — 14. Bei Zersetzung von Penta-, Tetra- und Trithionsäure durch Alkalien; s. diese. — 15. Durch Zersetzung der wässrigen Lösung von H. ROSE's Sulphitammon [einem Gemenge von amidoschwefliger Säure mit amidoschwefligs. Ammoniak], s. dieses.

Man kennt die unterschweflige Säure nicht für sich, wegen ihrer Neigung, so wie sie von der Basis geschieden ist, in schweflige Säure und in Schwefel zu zerfallen ($H^2.O^2.S^2O = H^2.O^2.SO + S$). Zersetzt man ein unterschwefligs., in Wasser gelöstes Alkali durch eine stärkere Säure, so erhält die Flüssigkeit nach HERSCHEL einen sauren, herben und sehr bittern Geschmack, und die Eigenschaft, aus salpeters. Quecksilberoxydul und Silberoxyd Schwefelmetalle zu fällen, nicht aber auf die Salze des Zinks, Eisens und Kupfers einzuwirken; allein in wenigen Augenblicken, besonders schnell bei höherer Temperatur, fällt die Hälfte des Schwefels nieder, und die andere Hälfte bleibt mit sämmtlichem Sauerstoff zu schwefliger Säure verbunden in der Flüssigkeit. Eine sehr kleine Menge der Säure widersteht nach H. ROSE der Zersetzung mehrere Wochen. — Eine verdünnte weingeistige Lösung der freien Säure gab noch nach 5 Monaten mit Silberlösung einen weißen, allmählich sich schwärzenden Niederschlag. Die Schwefelblumen, selbst gewaschene, und auch aus Schwefelkohlenstoff krystallisirter und Stangenschwefel enthalten immer eine geringe Menge unterschwefliger Säure, die sich durch Wasser nur schwierig ganz entfernen läßt. FLÜCKIGER. — Auch wenn man in Wasser vertheiltes unterschwefligs. Bleioxyd bei 0° durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure zersetzt, erhält man zwar anfangs wässrige unterschweflige Säure; aber dieselbe zerfällt schnell in schweflige Säure und Schwefel. PELOUZE. — Die haltbare unterschweflige Säure, welche PERSOZ (*J. Chim. méd.* 16, 383; *Pogg.* 50, 312) auf diese Weise dargestellt zu haben glaubte, war Pentathionsäure, durch Einwirkung von überschüssigem Schwefelwasserstoff auf die abgeschiedene schweflige Säure entstanden. — Der aus der wässrigen Lösung der unterschwefligs. Alkalien bei Säurezusatz niederfallende Schwefel erscheint nicht als Schwefelmilch, H. ROSE, sondern als weicher Schwefel, der unter Wasser lange zähe bleibt, aber an der Luft oder in Berührung mit fetten Oelen krystallisch wird. FRITZSCHE. Vgl. I, 2, 164.

Die unterschweflige Säure ist zweibasisch. Sie bildet mit den Salzbasen die *unterschwefligsauren Salze*, *Schwefeloxydsalze*, *Hyposulphite*, in denen stets beide Wasserstoffatome der Säure durch Metalle vertreten sind. Ihre Bildung und Darstellung S. 170. Sie hat eine große Neigung, Doppelsalze zu bilden. Ihre Salze enthalten fast immer Krystallwasser, von dem dann das letzte Atom nur schwierig, oft nicht unterhalb der Zersetzungstemperatur des Salzes zu entfernen ist. — Die unterschwefligs. Salze von Kali, Natron und Baryt, welche bei 220 bis 225° sich zu zersetzen beginnen, werden nahe unter oder über 215°, das kein Krystallwasser haltende Bleisalz bei 100° völlig wasserfrei. PAPE (*Pogg.* 122, 410; *J. B.* 1864, 57). — Die auf die angenommene Nichtexistenz wasserfreier unterschwefligs. Salze gegründete Ansicht, daß die unterschweflige Säure eine einbasische Säure von der Formel $H.HSO^2$ sei, welche übrigens ODLING (*Chem. Soc. J.* [2] 7, 256) trotzdem für annehmbar und wegen der Eigenschaft des unterschwefligs. Chinins, gleich den Haloidsalzen dieses Alkaloids nicht zu fluoresciren, für wahrscheinlich hält, erscheint hiernach, sowie wegen der leichten Spaltbarkeit der Säure und ihrer Neigung, Doppelsalze zu bilden, nicht zulässig. SCHORLEMMER (*Chem. Soc. J.* [2] 7, 254); WILLIAMSON (*Chem. Soc. J.* [2] 7, 259). Ersterer zieht die früher von ODLING gegebene Formel $H.O.SO^2.S.H$ vor. Eine ähnliche Ansicht hatte zuerst KÖNE aufgestellt (*Bull. de l'Acad. r. des sc. à Brux.* 10, 52), indem Er die hypothetisch wasserfreie Säure als SO^2S, Schwefelsäure, in der 1 At. O durch S ersetzt sei, betrachtete. — BLOMSTRAND (*Chemie d. Jetztzeit*, Heidel-

berg 1869, 258) hält diese Auffassung für weniger geeignet, da die unterschweflige Säure nähere Beziehungen zur schwefligen als zur Schwefelsäure hat. — BUCHANAN schließt aus dem Verhalten des unterschwefligs. Bleis gegen Phosphorchlorid (s. unten), daß dieselbe unrichtig sei, da die unterschweflige Säure, wenn ihre Constitution durch $HO.SO^2.SH$ auszudrücken wäre, nothwendig bei dieser Zersetzung Schwefelsäurechlorid, SO^2Cl^2, liefern müßte, welches bei Einwirkung von Wasser Schwefelsäure bilden würde, was aber nicht der Fall ist.

Die unterschwefligs. Alkalien zerfallen, bei abgehaltener Luft erhitzt in Wasser, Schwefel und Schwefelwasserstoff, die entweichen, und in ein Gemenge von Schwefelmetall und schwefels. Alkali, jedoch in, je nach der Temperatur, wechselnden Verhältnissen. H. ROSE. Sie entwickeln, in schmelzenden Salpeter gebracht, rothe Dämpfe. H. ROSE. Mit Wasser und Schwefel gekocht, entwickeln sie durch Wasserzersetzung Schwefelwasserstoff und bilden schwefels. Salz. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* 79. 86). Ihre wässrige Lösung hält sich nach GAY-LUSSAC an der Luft unverändert; hält sie jedoch auf 1 At. S^2O^2 mehr als 2 At. Alkali, so gehen sie allmählich in schwefels. Salze über. $K^2.O^2.SO^2 + 2K.O.H + 4O = 2K^2.O^2.SO^2 + H^2O$. — Stärkere Säuren, auch schweflige Säure, scheiden aus den unterschwefligs. Salzen die Säure ab, die dann in schweflige Säure und Schwefel zerfällt. Nach CHANCEL u. DIACON (*Compt. rend.* 56, 710; *J. B.* 1863, 150) bildet sich dabei etwas Pentathionsäure. Salzsäure entwickelt aus den festen Salzen unter Aufbrausen schweflige Säure. — Jod, Eisenoxydsalze und einige andere Oxydationsmittel bilden bei Gegenwart von Wasser Tetrathionsäure, s. diese. — Chlor, Brom und deren Säuren, Salpetersäure, Königswasser u. s. w. oxydiren zu schwefels. Salzen. — Phosphorchlorid bildet mit bei 100° getrocknetem [aber dennoch nicht wasserfreiem, vgl. dagegen PAPE I, 2, 171] unterschwefligs. Bleioxyd Salzsäure, schweflige Säure, Chlorblei, Schwefligsäurechlorid, Phosphorchlorür und eine Schwefel, Phosphor und Chlor enthaltende Substanz, wahrscheinlich Phosphorsulphochlorid. Bei Behandlung der Zersetzungsproducte mit Wasser entsteht keine Schwefelsäure und keine phosphorige Säure. BUCHANAN (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 485). — Kupferpulver mit in seinem Krystallwasser geschmolzenem unterschwefligs. Natron zum Sieden erhitzt (auf 115°), bildet Schwefelkupfer und schwefligsaures Natron. $Na^2.O^2.S^2O + 2Cu = Cu$ $+ Na^2.O^2.SO$. In wässriger Lösung findet bei 120° kaum, bei 170° ziemlich langsame Zersetzung statt. MERZ u. WEITH (*Zeitschr. Chem.* 12, 241). — Alle unterschwefligs. Alkalien und Erdalkalien lösen sich in Wasser, das Barytsalz jedoch schwierig. Die Salze der schweren Metalle sind unlöslich, lösen sich aber in wässrigen unterschwefligs. Alkalien zu Doppelsalzen. — Die wässrige Lösung der unterschwefligs. Alkalien giebt folgende Reactionen. Mit Salzsäure und Zink: Schwefelwasserstoffentwicklung. VOHL (*Ann. Pharm.* 96, 237; *J. B.* 1855, 304), erkennbar noch bei einem Gehalt von 1/50000 Salz. REYNOLDS (*Chem. News* 8, 283; *J. B.* 1863, 670). Mit wässriger Chromsäure sogleich, mit saurem chroms. Kali erst beim Kochen Fällung von chroms. Chromoxyd; neutrales chroms. Kali wird nicht zersetzt. SLATER (*Chem. Gaz.* 1855, 369; *J. B.* 1855, 306). Mit Chromsäurelösung bei gewöhnlicher Temperatur kaum merkliche Färbung, beim Erhitzen braune Färbung, (Unterschied von Pentathionsäure, welche auch beim Erhitzen klar bleibt). J. MYERS (*J. pr. Chem.* 108, 23). Mit Metallsalzen, die durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, beim Kochen Schwefelmetalle. SLATER. Eisenoxydsalze geben schwe-

vorübergehende violette oder schwarzrothe Färbung. Lenz (*Ann. Pharm.* 40, 101); Schiff (*Ann. Pharm.* 111, 366; *J. B.* 1859, 209). — Quecksilberchlorid und Quecksilberoxydsalze, nicht im Ueberschuß angewandt: Weißer Niederschlag von unterschwefligs. Quecksilber, bald gelb, braun, dann zu schwarzem Schwefelquecksilber werdend, besonders schnell beim Kochen. Dieselben Salze im Ueberschuß: Weißer Niederschlag, auch beim Kochen unverändert bleibend, Verbindung von Schwefelquecksiber mit dem entsprechenden Quecksilbersalz. Die Flüssigkeit enthält in beiden Fällen freie Schwefelsäure. Die Lösung von Einfach-Jodquecksilber, Field, und Sublimat, Fleck (*J. pr. Chem.* 99, 247), scheidet bei mäßigem Erwärmen Zinnober ab. Nach Wackenroder und L. A. Buchner (*Repert.* 71, 24) dagegen giebt salpeters. Quecksilberoxyd reichlichen, citronengelben, flockigen Niederschlag, der mit überschüssigem Quecksilbersalz sich gelbweiß färbt. — Salpeters. Silberoxyd: Weißer Niederschlag, der schnell gelb, dann braun, dann zu schwarzem Schwefelsilber wird, besonders schnell in der Hitze, während die Flüssigkeit freie Schwefelsäure hält. H. Rose. Bei Gegenwart freier Säure erhalten sich Quecksilber-, Silber-, Gold- und Platinsalze gegen die Lösung wie gegen Schwefelwasserstoff. Ruthensesquioxyd mit Salzsäure zum Sieden erhitzt, und mit Ammoniak übersättigt, in der Hitze: Rosenrothe bis carminrothe, in concentrirten Lösungen fast schwarze, bei $^1/_{25000}$ unterschwefligs. Natron noch lachsrothe Färbung. Lea (*Sill. Am. J.* [2] 44, 222; *J. B.* 1867, 836). — Die wässrigen unterschwefligs. Alkalien lösen in Folge von Doppelsalzbildung in der Kälte sehr viele Oxyde und unlösliche Salze von Metallen auf, z. B. Chlorsilber, Herschel, Brom- und Jodsilber, Kupferoxydulhydrat, schwefels. Blei u. s. w. Beim Erhitzen scheiden sich daraus Schwefelmetalle ab; doch sind diese Doppelsalze meistens weit beständiger als die einfachen unterschwefligs. Salze der entsprechenden schweren Metalle.

B. *Wasserstoffschweflige Säure.* $SH^2O^2 = H.O.SHO$.

Bildung. 1. Beim Auflösen von Zink in wässriger schwefliger Säure. $SO^2 + Zn + H^2O = H.O.SHO + Zn.O^2.SO$. — 2. In Verbindung mit Natrium beim Auflösen von Zink in zweifach-schwefligs. Natron. $3NaH.O^2.SO + Zn = Na.O.SHO + Na^2.O^2.SO + Zn.O^2.SO + H^2O$. — 3. Beim Zersetzen von wässrigem zweifach-schwefligs. Natron durch den galvanischen Strom. $NaH.O^2.SO + H^2 = Na.O.SHO + H^2O$. Schützenberger.

		Berechnung.
S	32	48,485
2 H	2	3,030
2 O	32	48,485
H.O.SHO	66	100,000

[Ein Aequivalent hypothetisch wasserfreier Säure $= S^2HO^3 = 57$, wasserhaltiger $S^2HO^3,HO = 66$]. — Nicht für sich bekannt.

Verbindungen. a. Mit Wasser. Wässrige wasserstoffschweflige Säure. — Nicht in reinem Zustande bekannt, sondern nur gemengt mit Zink- und Natronsalzen. — *α.* Man digerirt wässrige schweflige Säure mit Zinkschnitzeln, bis die Flüssigkeit eine braungelbe Farbe angenommen hat. Das Zink löst sich ohne Gasentwicklung auf. — *β.* Man digerirt bei Abschluß der Luft eine concentrirte Lösung von zweifach-schwefligs. Natron mit Zink-

schnitzeln unter Abkühlung der Flüssigkeit, die sich sonst leicht [illegible]
Das Zink löst sich ohne Gasentwicklung und ohne gelbe Färbung [illegible]
etwa 1/2 Stunde ist die Einwirkung beendet; man gießt von dem [illegible]
denen krystallischen Absatz von schwefligs. Zinkoxyd-Natron ab [illegible]
Flasche, welche das dreifache Volum starken Weingeistes enthält [illegible]
vollständig durch die Gesammtflüssigkeit gefüllt wird, verstopft sie [illegible]
läßt den sogleich sich bildenden, den Wänden anhängenden, kryst[illegible]
Absatz von schwefligs. Zinkoxyd-Natron mit wenig wasserstoffsc[illegible]
Salz sich setzen, gießt die klare weingeistige Lösung davon ab [illegible]
Flasche, welche man völlig damit füllt und gut verstopft, und [illegible]
einige Stunden an einem kühlen Orte stehen, wo sie fast ganz [illegible]
verfilzten Masse von feinen farblosen Nadeln erstarrt, die man [illegible]
wand bringt, rasch auspreßt und sogleich unter die Glocke der Lu[illegible]
bringt, wo man sie bei möglichst rasch und vollkommen herg[illegible]
Luftleere trocknen läßt. Um aus dem so erhaltenen Natronsalz, [illegible]
noch 1 1/2 bis 2 Proc. Zink und eine geringe Menge schwefligs. Z[illegible]
Natron enthält, die sich übrigens durch nochmaliges Lösen in Wa[illegible]
Fällen mit Weingeist entfernen lassen, die freie Säure zu erhalten, [illegible]
die Krystalle in verdünnter Schwefelsäure oder Oxalsäure. — γ. [illegible]
Natronsalz durch Elektricität zu bereiten, setzt man ein mit wässrigem, [illegible]
schwefligs. Natron gefülltes poröses Gefäß in ein anderes mit schwefelsäur[illegible]
Wasser und taucht den negativen Pol einer Batterie in erstere Lösung, den [illegible]
in das angesäuerte Wasser; nur an letzterem findet Gasentwicklung statt; [illegible]
ersetzt auch in einem Bunsen'schen Element die Salpetersäure durch eine Lö[illegible]
zweifach-schwefligs. Natron.

Eigenschaften. Gelbe, oder nach β bereitet, dunkelorangegelb[illegible]
sigkeit, welche Indiglösung durch Reduction energisch entfärbt, aus [illegible]
silber- und Silberlösung Metall, aus Kupfervitriollösung je nach d[illegible]
wandten Menge ein Gemisch von Kupfer und Wasserstoffkupfer o[illegible]
Wasserstoffkupfer fällt, welches letztere sich bald in Schwefelku[illegible]
wandelt. — Das Reductionsvermögen gegen übermangans. Kali ist bei d[illegible]
Einwirkung durch Zink auf schweflige Säure erhaltenen Flüssigkeit im [illegible]
das Anderthalbfache, bei der aus zweifach-schwefligs. Natron erhaltenen das [illegible]
der ursprünglichen Flüssigkeit. — Daß schweflige Säure, welche durch be[illegible]
Elektrolyse oder durch Einwirkung von Zink, Eisen, phosphoriger Säure ge[illegible]
Färbung angenommen hat, Indiglösung und Lackmustinctur durch Desoxyd[illegible]
färbt, wurde zuerst durch Schönbein beobachtet (*J. pr. Chem.* 61, 193; *J.* [illegible]
312); s. auch Kuhlmann (*Compt. rend.* 41, 538; *J. B.* 1855, 290).

Die wässrige wasserstoffschweflige Säure zersetzt sich sehr bald unter Entfärbung und Absatz von Schwefel.

b. Mit Salzbasen. — Die wasserstoffschweflige Säure ist einbasisch. — Nur das Natronsalz ist bis jetzt bekannt. Es wird in der unter β angegebenen Weise erhalten. Im trocknen Zustande hält es sich an der Luft ziemlich unverändert, in Lösung der Luft ausgesetzt oxydirt es sich unter Erwärmung zu zweifach-schwefligs. Natron, ohne dabei ein anderes Product zu bilden, und setzt sich bei Luftabschluß allmählich in unterschwefligs. Natron um. $2NaO.SHO = Na^2O^2.S^2O + H^2O$. Es hat dieselben reducirenden Eigenschaften wie die freie Säure. Schützenberger (*Compt. rend.* [illegible] 926).

C. *Pentathionsäure.* $H^2S^5O^6 = H^2.O^2.S^5O^4$.

Das Anhydrid der Pentathionsäure ist nicht bekannt.

Bildung. 1, Bei gegenseitiger Einwirkung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff auf einander in Gegenwart von Wasser. $5SO + 5H^2S = H^2.O^2.S^5O^4 + 5S + 4H^2O$. WACKENRODER. Auch bei Einwirkung erwärmter wässriger schwefliger Säure auf Wasserstoffschwefel. LUDWIG (*Arch. Pharm.* [2] 51, 259; *J. B.* 1847 u. 1848, 377). — Die völlig trocknen Gase wirken nicht auf einander. CLUZEL; W. SCHMID (*Zeitschr. Chem.* 11, 50). — Daß bei Einwirkung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff auf einander im [feuchten] gasförmigen Zustande oder in wässriger Lösung eine Säure entstehe, hatte bereits DALTON beobachtet (*N. Syst. d. chem. Theils d. Naturwiss.*, übers. v. WOLFF, Berlin, 1812, 1, 189). Er hielt dieselbe aber für „Schwefeloxyd" und betrachtete den die Flüssigkeit milchig trübenden Schwefel als solches. — Auch THOMSON (*Ann. Phil.* 12, 441) hatte später saure Reaction an dem Einwirkungsproduct beobachtet, es aber als schwefligs. Schwefelwasserstoff betrachtet. — Nach SOBRERO u. SELMI (*Ann. Chim. Phys.* [3] 28, 210; *J. B.* 1850, 264) entstehen gleichzeitig auch Tetrathionsäure, unterschweflige und Schwefelsäure; dieselben sind jedoch nach FORDOS u. GÉLIS nur Zersetzungsproducte der Pentathionsäure. — 2. Bei Einwirkung von Wasser auf Halb- oder Einfach-Chlorschwefel. $5S^2Cl^2 + 6H^2O = 5S + 10HCl + H^2.O^2.S^5O^4$. FORDOS u. GÉLIS. — PLESSY (*Compt. rend.* 21, 473; — *Ann. Chim. Phys.* [3] 20, 162; *J. B.* 1847 u. u. 1848, 374) hatte als Umsetzungsproducte des Halb-Chlorschwefels mit wässriger schwefliger Säure Tetrathionsäure und Säuren von der Zusammensetzung S^5O^6 und S^5O^7 gefunden. Diese letzteren sind Gemische von Pentathionsäure mit Tetrathionsäure und Trithionsäure, alle drei sind Zersetzungsproducte der zuerst entstehenden Pentathionsäure, zu deren Bildung die Gegenwart schwefliger Säure bei der Einwirkung von Wasser auf Chlorschwefel nichts beiträgt. FORDOS u. GÉLIS. — 3. Beim Auflösen von Zink in wässriger schwefliger Säure. Der Wasserstoff im Entstehungszustande, der sich durch Einwirkung der Säure auf das Zink bildet, reducirt einen Theil der schwefligen Säure zu Wasser und Schwefelwasserstoff und dieser bildet mit einem andern Theil schwefliger Säure Pentathionsäure. So lange freie schweflige Säure in der Flüssigkeit ist, ist auch Pentathionsäure vorhanden; nachher zerfällt dieselbe in schwefels., unterschwefligs. Salz und Schwefel, welch letzterer mit schwefligs. Zinkoxyd zu unterschwefligsaurem sich vereinigen kann, so daß man nach einigen Tagen nur die Salze dieser drei Säuren in der Flüssigkeit findet. RIESLER-BEUNAT (*Pogg.* 116, 470; *J. B.* 1862, 60). Vgl. SCHÜTZENBERGER, I, 2, 173. — 4. In geringer Menge bei Zersetzung unterschwefligs. Salze durch Säuren (?). CHANCEL u. DIACON. — 5. Beim Durchleiten von Wasserdampf mit Schwefeldampf durch eine rothglühende Steingutröhre. Im Destillate findet sich ein wenig Pentathionsäure, aus Schwefelwasserstoff und schweflige Säure entstanden, die sich bei der Einwirkung des Schwefels auf den Wasserdampf gebildet haben. GRIPON (*Compt. rend.* 56, 1137; *J. B.* 1863, 148). — Bildet sich schon Ueberleiten von Wasserdampf über schmelzenden Schwefel. MYERS (*J. pr. Chem.* 108, 23).

			Berechnung.
5	S	160	62,02
2	H	2	0,78
6	O	96	37,20
$H^2.O^2.S^5O^4$		258	100,00

[Ein Aequivalent der hypothetisch wasserfreien Säure = S^5O^5 = 120, der wasserhaltigen = HO,S^5O^5 = 129.

Nur in Verbindung mit Wasser bekannt.

Verbindungen. a. Mit Wasser. Wässrige Pentathionsäure. — 1. Man [...]t Schwefelwasserstoff im Ueberschuß durch eine wässrige Lösung von [schw]efliger Säure, filtrirt und digerirt die milchige Flüssigkeit mit Streifen

von reinem metallischen Kupfer, bis sie klar geworden ist, filtrirt wieder, fällt das aufgelöste Kupfer durch Schwefelwasserstoff und treibt den Ueberschuß des letzteren durch gelindes Erwärmen aus. Die Lösung kann ohne Zersetzung concentrirt werden, bis sie ein spec. Gewicht von 1,37 erhält. WACKENRODER. — 2. Man leitet abwechselnd schweflige Säure und Schwefelwasserstoff in Wasser, bis der ausgeschiedene Schwefel auf dem Boden des Gefäßes einen dicken Brei bildet, digerirt die filtrirte Flüssigkeit mit frisch gefälltem kohlens. Baryt, um die Schwefelsäure zu entfernen, filtrirt und verdampft die Flüssigkeit im Wasserbade, bis sie ein spec. Gewicht von 1,25 oder 1,3 annimmt. Die saure Flüssigkeit kann im Vacuum noch weiter eingedampft werden, bis sie ein spec. Gew. von 1,6 bei 22° hat.

Farblos und geruchlos, von stark saurem, etwas bitterlichem Geschmack.

Spec. Gew. der wässrigen Pentathionsäure bei 22°.
Nach KESSLER (*Pogg.* 74, 249; *J. B.* 1847 u. 1848, 377).

Spec. Gew.	1,233	1,320	1,474	1,506
Procentgehalt an S^5O^5	32,1	41,7	56,0	59,7

Läßt sich bei gewöhnlicher Temperatur unverändert aufbewahren. WACKENRODER. Zerfällt dabei allmählich in Tetrathion-, Trithionsäure und Schwefel. Zusatz von Säuren macht sie haltbarer. Daher zersetzt sich die aus Chlorschwefel bereitete Säure weit langsamer, wenn zur Abscheidung statt reinen Wassers schweflige Säure oder Salzsäure haltendes angewandt wurde. FORDOS u. GÉLIS. — Beim Kochen zersetzt sich die concentrirte Säure in Schwefelwasserstoff, schweflige Säure und Schwefelsäure. WACKENRODER. Eine mäßig concentrirte Lösung giebt beim Kochen schwachen Schwefelgeruch; schweflige Säure entwickelt sich nur aus stark concentrirter Säure. KESSLER. — Phosphorwasserstoff und Schwefelwasserstoff wirken nicht zersetzend. schweflige Säure nur in concentrirtem Zustande. WACKENRODER. — Schwefelwasserstoff zersetzt die Säure unter Abscheidung von Schwefel. CHANCEL u. DIACON. — Beim Kochen mit Salzsäure tritt Schwefelwasserstoffgeruch auf. KESSLER. — Chlor, unterchlorige Säure, Salpetersäure verwandeln sie in Schwefelsäure. WACKENRODER. Beim Einleiten von Chlor wird Schwefelwasserstoff entwickelt und Schwefel abgeschieden. KESSLER. — Beim Kochen mit metallischem Eisen entsteht unter Schwefelwasserstoffentwicklung schwefels. und unterschwefligs. Eisenoxydul, beim Kochen mit Kupfer entstehen schweflige und Schwefelsäure und Schwefelkupfer. Zinnchlorür giebt einen weißen, nach längerem Stehen gelblich werdenden Niederschlag. WACKENRODER. — Schwefels. Kupferoxyd giebt nach langem Kochen einen braunen Niederschlag. Salpeters. Quecksilberoxydul giebt gelben Niederschlag, der beim Kochen oder im Licht langsam schwarz wird; bei Ueberschuß des Quecksilbersalzes ist die Fällung weiß und unveränderlich. Salpeters. Quecksilberoxyd, Quecksilberchlorid, Cyanquecksilber geben weiße oder gelbliche, in der Kälte allmählich, beim Kochen sofort schwarz werdende Niederschläge. WACKENRODER. KESSLER. — Salpeters. Silberoxyd giebt eine gelbe, bald schwarz werdende Fällung. KESSLER. WACKENRODER. — Das Entfärbungsvermögen für in Kalilauge vertheilten Indigo, welches die mit Zink und anderen Metallen behandelte schweflige Säure besitzt, schreibt RISLER-BEUNAT der darin enthaltenen Pentathionsäure zu. Vergl. dagegen S. 174.

b. Mit Salzbasen. Die Pentathionsäure ist zweibasisch. Die *pentathionsauren Salze* sind ihrer leichten Zersetzbarkeit wegen schwierig in festem Zustande darzustellen. — Das Barytsalz erhält man krystallisirt

durch Vermischen der frisch aus Pentathionsäure und kohlens. Baryt bereiteten Lösung mit Weingeist, LENOIR (*Ann. Pharm.* 62, 253; *J. B.* 1847 u. 1848, 376), oder mit weingeisthaltigem Aether. FORDOS u. GÉLIS. — LUDWIG erhielt durch Abdampfen der Lösung Krystalle eines Gemisches von pentathions. und tetrathions. Salz, in denen er eine eigenthümliche Säure, *Tetrapentathionsäure*, annahm. — Die Salze verwandeln sich leicht unter Schwefelabsatz in tetrathionsaure und diese weiter in trithionsaure Salze. Der aus Pentathionsäure und weingeistigem essigs. Kali erhaltene Niederschlag hinterließ beim Auflösen in Wasser Schwefel und gab auf Zusatz von Weingeist zur Lösung Krystalle von tetrathions. Kali. Das in gleicher Weise erhaltene Barytsalz enthielt auch Pentathionsäure, in gleichem Verhältniß wie das von LUDWIG dargestellte. KESSLER. Mit überschüssigem Bleioxyd, WACKENRODER, oder Alkali versetzte Pentathionsäure verwandelt sich bald in unterschwefligs. Salz; es entsteht dabei keine Schwefelsäure. $2 K^2.O^2.S^5O^4 + 6 K.O.H = 5 K^2.O^2.S^2O + 3 H^2O$. FORDOS u. GÉLIS. Beim Kochen mit Kalilauge bildet sich Schwefelkalium und unterschwefligs. und schwefligs. Kali. $6K^2.O^2.S^5O^4 + 18K.O.H = 2K^2S^5 + 7K^2.O^2.S^2O + 6K^2.O^2.SO^2 + 9H^2O$. KESSLER. — Mit überschüssigem Ammoniak versetzte Pentathionsäure wird durch Schwefelwasserstoff unter Ausscheidung von Schwefel zersetzt; sie giebt mit Zinnchlorür chocoladebraunen Niederschlag, mit ammoniakalischem Cyanquecksilber Fällung von Schwefelquecksilber, färbt sich mit ammoniakalischem salpeters. Silberoxyd zuerst braun, dann, unter Fällung von Schwefelsilber, immer dunkler. KESSLER.

D. *Tetrathionsäure.* $H^2S^4O^6 = H^2.O^2.S^4O^4$.

Das Anhydrid der Tetrathionsäure ist nicht bekannt.

Bildung. 1. Aus wässrigen unterschwefligs. Salzen: a. Durch Einwirkung von Jod. $2Na^2.O^2.S^2O + 2J = 2NaJ + Na^2.O^2.S^4O^4$. FORDOS u. GÉLIS. — b. Durch Einwirkung von Eisenoxydsalzen, daher auch bei der Oxydation von unterschwefligs. Eisenoxydul an der Luft. $2Na^2.O^2.S^2O + Fe^2Cl^6 = 2NaCl + 2FeCl^2 + Na^2.O^2.S^4O^4$. FORDOS u. GÉLIS. In sehr sauren oder in warmen Lösungen entsteht hierbei auch etwas Schwefelsäure. SCHERER (*Gel. Anz. d. Bayr. Akad.* 59, 194). — c. Bei vorsichtigem Zusatz von Schwefelsäure zu einem in Wasser vertheilten Gemenge von unterschwefligs. Baryt oder Bleioxyd und Barium- oder Bleihyperoxyd. $2 Pb.O^2.S^2O + PbO^2 + 2 H^2.O^2.SO^2 = Pb.O^2.S^4O^4 + 2Pb.O^2.SO^2 + 2H^2O$. CHANCEL u. DIACON (*Compt. rend.* 56, 710; *J. B.* 1863, 150). — d. Unterschwefligsaure Salze und Kupferoxydsalze geben tetrathions. Kupferoxydul. $2Cu.O^2.S^2O = Cu^2.O^2.S^4O^4$. FORDOS u. GÉLIS; CHANCEL u. DIACON.

2. Durch freiwillige Zersetzung der Pentathionsäure, I, 2, 177.

3. Bei Einwirkung von Bleihyperoxyd auf heiße Pentathionsäure. $H^2.O^2.S^5O^4 + 5PbO^2 = 5Pb.O^2.S^4O^4 + 4H^2O$. CHANCEL u. DIACON.

Verbindungen. a. Mit Wasser. *Wässrige Tetrathionsäure.* 1. Man setzt zu unterschwefligs. Bleioxyd, welches durch Mischen verdünnter warmer Lösungen von 2 Th. unterschwefligs. Natron und 3 Th. Bleizucker erhalten und gut ausgewaschen ist, 1 Th. Jod, läßt einige Tage stehen, filtrirt vom ausgeschiedenen Jodblei ab, fällt aus der Lösung das Bleioxyd durch Schwefelsäure, entfernt den Ueberschuß der letzteren durch Digeriren mit kohlens. Baryt und concentrirt die filtrirte wässrige Tetrathionsäure durch Abdampfen im Wasserbade. KESSLER. — 2. Man rührt unterschwefligs. Baryt, erhalten durch Fällen concentrirter Lösung von unter-

schwefligs. Natron mit essigs. Baryt und Waschen mit verdünntem Weingeist, mit Wasser zum Brei an und setzt Jod in kleinen Mengen hinzu. wodurch sich eine Lösung von Jodbarium und tetrathions. Baryt bildet, aus der sich beim Fortgang der Operation der letztere anfangs flockig, dann als Krystallbrei abscheidet, der zuletzt die ganze Masse erstarren läßt. Man entfernt daraus durch Waschen mit Weingeist Jodbarium und überschüssiges Jod, trocknet und zersetzt mit der genau hinreichenden Menge einer erkalteten Mischung von 1 Th. Vitriolöl und 4 Th. Wasser, die man, um Erhitzung zu vermeiden, in kleinen Mengen hinzufügt. Die vom schwefels. Baryt abfiltrirte Flüssigkeit wird im Vacuum über Vitriolöl concentrirt. FORDOS u. GELIS. Die so bereitete Säure ist nie ganz rein, da die Tetrathionsäure in Gegenwart starker Basen, wie Baryt, sich theilweise in Trithionsäure und Schwefel zersetzt. KESSLER.

Farb- und geruchlose, stark sauer schmeckende Flüssigkeit, ungefähr eben so beständig wie Unterschwefelsäure. Verdünnte Säure kann ohne Zersetzung gekocht werden; concentrirtere zerfällt dabei in Schwefel, schweflige Säure und Schwefelsäure. FORDOS u. GELIS. Wird beim Kochen nicht zersetzt; (die von FORDOS u. GELIS untersuchte Säure enthielt wahrscheinlich Schwefelsäure). KESSLER. — Schwefelsäure und Salzsäure zersetzen die Säure nicht, sondern machen sie haltbarer. FORDOS u. GELIS. Beim gelinden Erwärmen mit Salzsäure entwickelt sie Schwefelwasserstoff. KESSLER. — Chlor und unterchlorige Säure oxydiren sie zu Schwefelsäure. Salpetersäure scheidet daraus Schwefel ab. FORDOS u. GELIS. — Mit Zinnchlorür giebt sie weißen Niederschlag. FORDOS u. GELIS. Bleihyperoxyd wirkt nicht ein. CHANCEL u. DIACON. — Gegen Lösungen von schwefels. Kupferoxyd, salpeters. Quecksilberoxydul, Chlorquecksilber und salpeters. Silber verhält sie sich ähnlich wie die Pentathionsäure, unterscheidet sich aber von derselben dadurch. daß sie, in der Kälte mit Ammoniak übersättigt, durch Schwefelwasserstoff nicht zersetzt wird und mit ammoniakalischem salpeters. Silberoxyd oder mit ammoniakalischem Cyanquecksilber keine Fällung giebt. KESSLER.

b. Mit Salzbasen. Die Tetrathionsäure ist eine zweibasische Säure. Die *tetrathionsauren* oder *tiefschwefelsauren Salze* sind größtentheils löslich: sie sind beständiger als die pentathionsauren und lassen sich zum Theil ohne Schwierigkeit durch Zusatz von Weingeist zur wässrigen Lösung krystallisirt erhalten. — In Verbindung mit starken Basen zersetzt sich jedoch die Säure, besonders beim Eindampfen der Lösung, leicht in Trithionsäure und Schwefel. KESSLER. — Tetrathionsaures Kupferoxydul bildet langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Kochen Schwefelmetall, Kupferoxydsalz nicht. CHANCEL u. DIACON. — Mit überschüssigem Alkali zerfällt die Säure rasch zu unterschwefligs. und schwefligs. Alkali, ohne Bildung von Schwefelsäure oder Abscheidung von Schwefel. $2 K^2.O^2.S^4O^4 + 6 K.O.H = 3K^2.O^2.S^2O + 2K^2.O^2.SO + 3H^2O$. FORDOS u. GÉLIS. — Beim Kochen mit Kalilauge bilden sich unterschwefligs. und schwefligs. Kali und Schwefelkalium. KESSLER. — Einfach-Schwefelkalium bildet unterschwefligs. Salz unter Abscheidung von Schwefel. $K^2.O^2.S^4O^4 + K^2S = 2K^2.O^2.S^2O + S$. CHANCEL u. DIACON. — Schwefels. Kupferoxyd giebt beim Kochen mit tetrathions. Salzen kein Schwefelkupfer. CHANCEL u. DIACON.

E. *Trithionsäure.* $H^2S^3O^6 = H^2.O^2.S^3O^4$.

Niederschwefelsäure, geschwefelte Unterschwefelsäure. — Das Anhydrid der Trithionsäure ist nicht bekannt.

Bildung. 1. Bei mäßigem Erhitzen von wässrigem saurem schwefligs. Kali mit Schwefel: es bilden sich zugleich etwas schwefels. und unterschwefligs. Kali. LANGLOIS. Die Bildung von unterschwefligs. Kali ist wesentlich, aber die von schwefels. Kali nur die Folge zu starker Erhitzung, wodurch trithions. Kali zersetzt wurde. $6KH.O^2.SO + 2S = 2K^2.O^2.S^3O^4 + K^2.O^2.S^2O + 3H^2O$. PELOUZE. — 2. Beim Erhitzen einer Lösung von saurem schwefligsauren Kali. Eine verdünnte Lösung, in geschlossenen Glasröhren im Wasserbade erhitzt und vier Jahre lang sich selbst überlassen, enthielt nur Schwefel, trithions. und schwefels. Kali, aber keine andere Schwefelverbindung. Bei der Darstellung nach 1. wirkt wahrscheinlich weder der zugesetzte Schwefel noch der Sauerstoff der Luft mit: in beiden Fällen entsteht wahrscheinlich die Trithionsäure durch Spaltung der schwefligen Säure nach der Gleichung: $10KH.O^2.SO = 5K^2.O^2.SO^2 + H^2.O^2.S^3O^4 + 2S + 4H^2O$. SAINT-PIERRE (*Compt. rend.* 62, 632; *J. B.* 1866, 124) — Die anfänglich gelbe Färbung der Flüssigkeit (s. unten), welche nach Bildung der Trithionsäure verschwindet, deutet auf Mitwirkung des Schwefels; auch bildet die Schwefelsäure sich nicht in erheblicher Menge. Wahrscheinlich bildet sich bei 1 zuerst unterschwefligs. Salz, welches mit mehr schwefliger Säure in trithionsaures übergeht. $2K^2.O^2.S^2O + 3SO^2 = 2K^2.O^2.S^3O^4 + S$. LANGLOIS.

3. a. Bei Einwirkung von schwefliger Säure auf eine Lösung von unterschwefligs. Kali, PLESSY (*J. pr. Chem.* 33, 348); oder b. beim Krystallisiren einer Mischung von unterschwefligs. und saurem schwefligs. Kali ($2K^2.O^2.S^2O + 3SO^2 = 2K^2.O^2.S^3O^4 + S$), RATHKE (*J. pr. Chem.* 95, 1; *J. B.* 1865, 164); oder c. bei Einwirkung von schwefliger Säure auf gemischte Lösungen von Einfach-Schwefelkalium und saurem schwefligs. Kali. $K^2S + KH.O^2.SO + 4SO^2 = 3K^2.O^2.S^3O^4 + 2H^2O$. CHANCEL u. DIACON (*Compt. rend.* 56, 710; *J. B.* 1863, 150). — 4. Beim Abdampfen einer Lösung von Zink in schwefliger Säure, wahrscheinlich aus unterschwefligsaurem Zink, nach der Gleichung: $2Zn.O^2.S^2O = ZnS + Zn.O^2.S^3O^3$. FORDOS u. GELIS (*Compt. rend.* 16, 1070). — 5. Bei der Zersetzung des Schwefelstickstoffs durch Wasser. — 6. Bei der freiwilligen Zersetzung der Pentathionsäure und Tetrathionsäure, s. diese. — Die Angabe BAUMANN's (*Arch. Pharm.* [2] 33, 286), daß aus unterschwefels. Salzen und Schwefel Trithionsäure entstehe, ist unrichtig. KESSLER. LANGLOIS.

Die nach 1 und nach 3 b erhaltene Lösung scheidet, wenn sie nicht zu concentrirt ist, beim Sieden keinen Schwefel ab, sie giebt mit Cyanquecksilber keinen oder nur geringen Niederschlag und unterscheidet sich dadurch von der durch Wiederauflösen der Krystalle erhaltenen Flüssigkeit; die Trithionsäure bildet sich daher wahrscheinlich erst beim Krystallisiren. RATHKE.

Verbindungen. a. Mit Wasser. *Wässrige Trithionsäure.*

Darstellung. Man stellt zunächst trithions. Kali dar: 1. Man mischt die Lösungen von unterschwefligs. und saurem schwefligs. Kali und läßt durch Verdunsten krystallisiren. RATHKE. — 2. Man leitet schweflige Säure in die Lösung von unterschwefligs. Kali in einer Mischung von 7 Th. Wasser und 1 Th. Weingeist, löst das abgeschiedene Krystallpulver von trithions. Kali in Wasser von 50 bis 60°, filtrirt vom ausgeschiedenen Schwefel ab und vermischt mit dem achten Theil Weingeist. Beim Erkalten krystallisirt das Salz heraus. PLESSY. — 3. Man schüttelt die Lösungen von 4 At. saurem schwefligs. Kali und 1 At. Einfach-Schwefelkalium anhaltend zu-

sammen, wobei sie sich erwärmen ohne Schwefel abzuscheiden, leitet schweflige Säure ein bis zur Sättigung, dampft die in dünner Schicht in flachen Gefäßen ausgebreitete Flüssigkeit rasch ab und krystallisirt den Rückstand wie bei 2 um. CHANCEL u. DIACON. — 4. Man erhitzt eine gesättigte Lösung von saurem schwefligs. Kali mit Schwefelblumen im Kolben 3 bis 4 Tage lang, aber nicht bis zum Kochen, wodurch die Verbindung zerstört werden würde, bis die anfangs eingetretene gelbe Färbung der Flüssigkeit verschwunden ist. Es entsteht unter Entwicklung von schwefliger Säure trithions. Kali neben etwas schwefels. und unterschwefligs. Kali. Die heiß filtrirte Flüssigkeit trübt sich beim Erkalten durch Ausscheiden von Schwefel, der sich nebst etwas schwefels. Kali den sich abscheidenden Krystallen von trithions. Kali beimengt; durch Auflösen in wenig lauem Wasser, Filtriren und Erkalten erhält man das Salz rein. LANGLOIS.

Man sättigt kaltes Wasser mit dem nach einer dieser Darstellungsweisen erhaltenen Kalisalze, fügt hierzu in kleinen Antheilen die zur Fällung des Kalis erforderliche Menge Kieselflußsäure, KESSLER, Wein- oder besser Ueberchlorsäure und filtrirt vom ausgeschiedenen Kalisalz die wässrige Trithionsäure ab. Dieselbe läßt sich nach LANGLOIS durch Abdampfen bei geringer Wärme oder besser im Vacuum über Vitriolöl concentriren. nach KESSLER selbst bei 0° nicht ohne Zersetzung.

Wasserhelle, bei großer Concentration etwas syrupartige Flüssigkeit, nicht sehr ätzend, geruchlos, von saurem und etwas herbem und bitterem Geschmack. LANGLOIS.

Ist nur gleich nach der Bereitung völlig rein, zerfällt in der Kälte allmählich, bei 80° schnell in niederfallenden Schwefel, verdunstende schweflige Säure und gelöst bleibende Schwefelsäure. Nur die verdünnte ist haltbar. Salpetersäure verwandelt sie sogleich unter Stickoxydentwicklung und Fällung von Schwefel in Schwefelsäure. Chlorsäure verwandelt sie rasch in Schwefelsäure unter Abscheidung von Schwefel und Chlor. Aehnlich wirkt Jodsäure. Ueberchlorsäure und Salzsäure sind ohne Wirkung, und Vitriolöl zersetzt nur durch die Erhitzung, die es bewirkt. LANGLOIS. Gegenwart anderer Säuren in der Lösung macht die Trithionsäure haltbarer. FORDOS u. GELIS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 28, 451; *J. B.* 1850, 265). — Schwefels. Kupferoxyd im Ueberschuß zersetzt die Säure vollständig beim Kochen, indem sich Schwefelkupfer niederschlägt. Salpeters. Quecksilberoxydul bildet einen schwarzen Niederschlag von Einfach-Schwefelquecksilber; Chlorquecksilber einen vollkommen weißen Niederschlag, der aus einer Verbindung von Schwefel- und Chlorquecksilber ohne freien Schwefel besteht; Cyanquecksilber allmählich einen gelben Niederschlag, der sich langsam in der Kälte, schnell beim Kochen schwärzt; salpeters. Silberoxyd einen rein weißen Niederschlag, der schnell schwarz wird. Gegen eine ammoniakalische Silberlösung verhält sie sich wie Tetrathionsäure. Das Verhalten gegen Kali, schwefels. Kupferoxyd, salpeters. Quecksilberoxydul, Chlorquecksilber und salpeters. Silberoxyd unterscheidet sie sowohl von Pentathion- wie von Tetrathionsäure; von ersterer unterscheidet sie sich noch durch das Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösungen oder Cyanquecksilber.

b. Mit Salzbasen. — Die Trithionsäure ist zweibasisch. Von den *trithionsauren, niederschwefelsauren Salzen* ist nur das Kalisalz genauer bekannt. Es zerfällt in der Glühhitze in 1 At. Schwefel, 1 At. schweflige

Säure und 1 At. zurückbleibendes schwefels. Salz. $K^2.O^2.S^3O^4 = K^2.O^2.SO^2 + SO^2 + S$. Langlois. Seine Auflösung zerfällt beim Kochen in schwefligs. Kali, schweflige Säure und Schwefel. Pelouze. Sie giebt im Kreise der Volta'schen Säule am + Pol saures schwefels. Kali. Durch dieselbe geleitetes Chlorgas verwandelt die Säure in Schwefelsäure. Salpetersäure wirkt heftig, entwickelt Stickoxyd und scheidet Schwefel ab. Vitriolöl fällt unter Wärmeentwicklung Schwefel und macht schweflige Säure frei. Salzsäure, selbst concentrirte, Chlorsäure und Jodsäure zersetzen die Säure des Salzes nicht. — Mit überschüssigem Alkali wandelt es sich in unterschwefligs. und schwefligs. Salz um, ohne eine Spur Schwefelsäure zu bilden. $2K^2.O^2.S^3O^4 + 6K.O.H = K^2.O^2.S^2O + 4K^2.O^2.SO + 3H^2O$. Fordos u. Gelis.— Wird es mit Kalilauge gekocht, so entstehen unterschwefligs. und schwefels. Kali, aber kein Schwefelkalium ($K^2.O^2.S^3O^4 + 2K.O.H = K^2.O^2.S^2O + K^2.O^2.SO^2 + H^2O$), essigs. Bleioxyd giebt daher keinen schwarzen Niederschlag. Kessler. — Einfach-Schwefelkalium wandelt es ohne Schwefelabscheidung in unterschwefligs. Kali um. $K^2.O^2.S^3O^4 + K^2S = 2K^2.O^2.S^2O$. Chancel u. Diacon. Das in Wasser gelöste Kalisalz entfärbt das schwefels. Manganoxyd, fällt in der Kälte nicht die Salze des Baryts (außer beim Erhitzen, wo schwefels. Baryt entsteht, Pelouze), Strontians, Kalks, der Magnesia, der Thonerde, des Uranoxyds, Bleioxyds, Zinkoxyds, Kobaltoxyduls, Nickeloxyduls und Kupferoxyds. Mit Quecksilberoxydulsalzen giebt sie einen schwarzen Niederschlag von Schwefelquecksilber, mit Quecksilberoxydsalzen einen weißen von schwefels. Quecksilberoxydul, und mit salpeters. Silberoxyd einen gelbweißen, sich durch Bildung von Schwefelsilber schnell schwärzenden. Langlois.

Die Penta-, Tetra- und Trithionsäure werden mit dem gemeinschaftlichen Namen *Polythionsäuren* bezeichnet. Andere nennen *Thionsäuren* die Säuren mit 6 At. Sauerstoff, zu denen also außer den genannten auch die Unterschwefelsäure gehört.

F. *Schweflige Säure.* SO^2.

Schwefligsäureanhydrid, wasserfreie schweflige Säure.

Vorkommen. Bei Vulkanen, sowohl als Gas, wie in Quellen.

Bildung. 1. Beim Verbrennen des Schwefels. Der Schwefel entzündet sich bei 250°, Violette (*Ann. Chim. Phys.* [3] 39, 291; *J. B.* 1853, 764), bei 260°, Dalton, bei 294°, Thomson, und brennt in der Luft mit blauer, in Sauerstoffgas mit blendender violetter Flamme. An die Stelle des verzehrten Sauerstoffgases tritt Schwefligsäuregas fast ganz von demselben Volum. H. Davy. Ein Gemisch von Schwefeldampf und Sauerstoffgas, dessen Temperatur niedrig genug gehalten wird, daß der Schwefeldampf sich nicht entzündet, verpufft schwach durch den elektrischen Funken, schweflige Säure bildend. Wenn eins der Gase in sehr geringer Menge vorhanden ist, so findet die Verbindung ohne Explosion statt. Kohlensäure, Stickoxydul und Stickoxyd bilden mit Schwefeldampf unter dem Einfluß des elektrischen Funkens ebenfalls schweflige Säure, erstere neben Kohlensesquisulphid, letztere beiden neben salpetriger Säure. Chevrier (*Compt. rend.* 69, 136).

2. Beim Erhitzen des Schwefels mit den Oxyden des Mangans, Zinks, Bleis, Quecksilbers und anderer Metalle. — 3. Bei Zersetzungen der unterschwefligen Säure und der Polythionsäuren. — 4. Bei Zersetzung der Unterschwefelsäure durch Erhitzen und bei der Reduction derselben durch

einige Metalle. — 5. Bei Zersetzung von wasserfreier Schwefelsäure oder Vitriolöl in der Glühhitze. — 6. Beim Einwirken von Schwefel auf wasserfreie Schwefelsäure. — 7. Beim Erhitzen concentrirter Schwefelsäure mit Kohle, Schwefel, vielen Metallen und organischen Stoffen. — 8. Beim Glühen der schwefels. Salze, oder gelinderem Erhitzen der leichter zersetzbaren schwefels. Salze mit Schwefel. S. auch schwefligs. Salze.

Darstellung der gasförmigen Säure. — 1. Man erhitzt 1 Th. Vitriolöl mit 1/3 Kupfer oder 1 Th. Quecksilber, bis die Masse fest ist. — 2. Man erhitzt Vitriolöl mit Kohle oder Sägespänen, z. B. nach KNEZAUREK ein etwas steifes Gemenge von Vitriolöl und Kohlenpulver. Hier tritt Verunreinigung mit Kohlensäure ein. — 3. Man erhitzt Schwefel mit Vitriolöl; nach dem Schmelzen des Schwefels tritt sehr gleichförmige Gasentwicklung ein. ANTHON (*Dingl. pol. J.* 150, 379; *J. B.* 1858, 85). Die wässrige Lösung des nach dieser und der folgenden Methode bereiteten Gases scheint eine geringe Beimengung von Pentathionsäure zu enthalten. STAS (I, 2, 186). — 4. Man erhitzt 1 Th. Schwefel mit 7 bis 8 Th. Braunstein. BERTHIER. Hier mengt sich Schwefeldampf, Sauerstoffgas und oft auch Kohlensäure bei. MARCHAND. — 5. Man erhitzt in einem Kolben 2,4 Th. entwässerten Eisenvitriol mit 1 Th. Schwefel. $FeO^2.SO^2 + 2S = FeS + 2SO^2$. Mit entwässertem Kupfervitriol geht die Entwicklung noch leichter vor sich; in beiden Fällen sind weite Gasleitungsröhren anzuwenden, um Verstopfung durch sublimirten Schwefel zu vermeiden. STOLBA (*J. pr. Chem.* 99, 54; *J. B.* 1866, 122). — 6. Man bedeckt in einer Glasröhre ein Gemenge von 1 Th. Schwefel und 3 Th. Kupferoxyd mit einer Schicht Kupferoxyd und erhitzt zuerst diese und dann das Gemenge bis zum Glühen. MARCHAND (*Pogg.* 42, 144). — 7. Man verbrennt Schwefel im Luftstrom. Es bleibt hier das Stickgas der Luft nebst etwas Sauerstoffgas beigemengt. — Nach 1 und 6 wird das reinste Gas erhalten. Man wäscht das Gas mit wenig Wasser, trocknet es nöthigenfalls, indem man es durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre leitet, und fängt es über Quecksilber auf.

Darstellung der tropfbaren Säure. 1. Man pumpt das trockne Gas in eine luftleere und abgekühlte Röhre bei einem Druck von 3 bis 5 Atmosphären. FARADAY. — 2. Man leitet das nach 1. dargestellte Gas zuerst durch eine mit Eis umgebene Woulf'sche Flasche, in welcher der meiste Wasserdampf verdichtet, dann durch ein Chlorcalciumrohr, in welchem der Rest zurückgehalten wird, dann in eine kleine Woulf'sche Flasche, welche mit einer Kältemischung, aus 1 Th. Kochsalz und 1 Th. Eis bestehend, umgeben ist, und aus welcher eine Schenkelröhre die Luft des Apparates und das nicht verdichtete Gas unter Quecksilber leiten kann. BUSSY. — 3. Man destillirt in einer langen, etwas gebogenen, zugeschmolzenen Glasröhre ein Gemenge von 1 Th. Schwefel und 5 Th. wasserfreier Schwefelsäure bei sehr gelinder Wärme, während der leere Schenkel durch eine Frostmischung abgekühlt wird, unter mehrmaligem Zurückgießen der übergegangenen Säure, um sie von der beigemischten Schwefelsäure zu befreien. WACH (*Schw.* 50, 26). — 4. Wasserfreie Schwefelsäure und trocknes Schwefelpulver, im Atomverhältniß von 2 : 1 im zugeschmolzenen Rohr in Berührung, verwandeln sich in einigen Tagen gradeauf in flüssige schweflige Säure. WÖHLER. — 5. Man leitet das Gas in ein Gefäß, welches von Aether umgeben ist, durch den man mittelst eines Blasebalgs einen starken Luftstrom treibt. LOIR u. DRION (*Bull. soc. chim.* 1860, 185; *J. B.* 1860, 69).

— Die Säure wird in gut verschlossenen starken Flaschen unter 0° aufbewahrt oder in Glasröhren eingeschmolzen.

Darstellung der starren Säure. 1. Man bringt die tropfbare Säure unter der Glocke der Luftpumpe zur raschen Vergasung. Ein Theil der Säure bleibt zu weißen Flocken erstarrt zurück. BUSSY. — 2. Man umgiebt das Gefäß, welches die tropfbare Säure hält, mit einem Gemenge von starrer Kohlensäure und Aether. MITCHELL (*Ann. Pharm.* 37, 356).

Eigenschaften der starren schwefligen Säure. Weiße Flocken. BUSSY. Specifisch schwerer als die tropfbare Säure; der Gefrierpunct liegt ungefähr bei — 79° C. MITCHELL.

Der tropfbaren. Wasserhelle, sehr dünne Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,49 bei — 20° DUFOUR (*Compt. rend.* 53, 846; *J. B.* 1861, 38), 1,4911 bei — 20°,5 PIERRE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 21, 336; *J. B.* 1847 u. 1848, 63), 1,4333 bei 0° ANDREEFF (*Ann. Pharm.* 110, 1; *J. B.* 1859, 19), 1,42 FARADAY, 1,45 BUSSY. — Lichtbrechende Kraft gleich der des Wassers, FARADAY, oder etwas größer, DELARIVE. — Siedet bei gewöhnlichem Luftdruck bei — 10°, FARADAY, ANDREEFF, DUFOUR, bei — 8° unter 0,7592 Meter Druck, PIERRE, DRION (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, 5; *J. B.* 1859, 19), bei — 10°08 unter 0,76 M. Druck, REGNAULT (*Mém. de l'Acad. des sc.* 26, 526; *J. B.* 1863, 70), bei — 10°5 unter 0,744 Meter Druck, BUNSEN. Spannkraft bei 0° = 1,16506 M., REGNAULT, 1,1621 bis 1,1651 Meter, ANDREEFF. Erzeugt bei ihrer Verwandlung in Gas heftige Erkältung und kühlt sich dadurch bald unter ihren Siedpunct ab, so daß die Vergasung langsamer erfolgt; macht Wasser gefrieren, zu dem man sie gießt. — Beim Durchleiten eines starken Luftstromes kühlt sie sich bis zu — 50° ab. LOIR u. DRION. — Röthet Lackmuspapier anfangs nicht, sondern erst nach längerer Zeit, wahrscheinlich indem sie ihm die Elemente des Wassers entzieht. WILSON (*Chem. Soc. Qu. J.* 1, 332; *J. B.* 1847 u. 1848, 327). — Nimmt unterhalb ihres Siedepunctes mit Wasser in Berührung gebracht nichts davon auf, vereinigt sich aber theilweise damit zu krystallisirtem Hydrat (I, 2, 185); nimmt auch, im geschlossenen Rohr mit Wasser auf + 12° erwärmt, fast nichts davon auf. PIERRE. — Löst etwas Phosphor, sehr wenig Schwefel, Vitriolöl und Phosphorsäure gar nicht; löst sich beim Erwärmen in 3 Maß Schwefelkohlenstoff und scheidet sich beim Erkalten wieder ab; löst Aether mit gelber Farbe, aber ohne Veränderung, Chloroform, Colophonium und andere Harze und beim Erwärmen unter gelber Färbung Benzol. SESTINI (*Bull. soc. chim.* [2] 10, 226; *J. B.* 1868, 152). — Verbindungen mit wasserfreier Schwefelsäure s. S. 195.

Des Gases. Farblos; nicht brennbar, unterhält nicht das Verbrennen; vollkommen unathembar; bei Gegenwart von Wasser Lackmus röthend und Fernambukpapier, Veilchen, Rosen u. s. w. entfärbend.

			BERZELIUS.	THOMSON.	CLEMENT u. DESORMES.
S	32	50	49,97	53	59
2 O	32	50	50,32	47	41
SO^2	64	100	100,00	100	100

	Maß.	Spec. Gew.	DAVY.	THOMSON.	BUFF.	MARCHAND.	BERZELIUS.	GAY-LUSSAC.
Schwefeldampf	1	2,21126						
Sauerstoffgas	2	2,21126						
Schwefligsäuregas	2	4,42252						
	1	2,21126	2,193	2,2222	2,2277	2,0412	2,247	2,255

[Ein Aequivalent = SO^2 = 32.]

Zersetzungen. 1. Das Licht zersetzt die gasförmige Säure in Schwefel und Schwefelsäure. Läßt man nach TYNDALL's Verfahren (*Chem. News* 18, 2[illegible]; *J. B.* 1868, 108) mittelst einer Linse einen Kegel von Sonnenlicht durch eine mit schwefliger Säure gefüllte Röhre fallen, so beobachtet man die Bildung aktinischer Wolken, in Folge der durch die chemischen Strahlen bewirkten Zersetzung des Gases. MORREN (*Compt. rend.* 69, 397). — 2. Die tropfbare Säure leitet nicht die Elektricität. DELARIVE. MAGNUS (*Pogg.* 104, 553; *J. B.* 1858, 26). Die tropfbare Säure [ganz trocken?] leitet die Elektricität einer 250-paarigen Säule so gut wie ein Metall und entwickelt am +Pol Sauerstoffgas, während am —Pol sich anfangs nichts zeigt, später sich Schwefel absetzt. KEMP (*N. Ed. J. of nat. and geograph. Sc.* 1, 27). — 3. Die gasförmige Säure zerfällt durch den elektrischen Funkenstrom langsam in Schwefel und Schwefelsäure. H. BUFF u. A. W. HOFMANN (*Ann. Pharm.* 113, 129; *J. B.* 1860, 27). Diese Zersetzung hört auf, wenn die entstandene wasserfreie Schwefelsäure eine gewisse Dampfspannung erreicht hat, und schreitet nur dann bis zum völligen Verschwinden des Schwefligsäuregases fort, wenn man das erzeugte Schwefelsäureanhydrid durch Wasser oder Vitriolöl fortnimmt. H. DEVILLE (*Bull. soc. chim.* [2] 3, 366; *J. B.* 1865, 59). — 4. In starker Hitze, bei etwa 1200°, erleidet sie die gleiche theilweise Zersetzung. H. DEVILLE. — Feuchtes Schwefligsäuregas zerfällt in hoher Temperatur und unter hohem Druck in Schwefel und concentrirte Schwefelsäure. PRIESTLEY. BERTHOLLET (*Mém. de l'Acad.* 1782, 599). — Ohne Druck, beim Durchleiten durch ein rothglühendes Rohr wird das feuchte Gas nicht zersetzt. FOURCROY u. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 24, 234). Auch GEITNER (*Ann. Pharm.* 129, 140; *J. B.* 1864, 140) beobachtete beim Durchleiten feuchten Gases durch ein dunkel rothglühendes Rohr oder beim Erhitzen trocknen Gases im zugeschmolzenen Rohr keine Zersetzung. Nach einer kurzen Notiz HAUTEFEUILLE's (*Bull. soc. chim.* [2] 7, 206; *J. B.* 1867, 172) dagegen zerfällt die schweflige Säure [ob trocken oder feucht, ist nicht angegeben] im zugeschmolzenen Rohr schon bei 440° in Schwefelsäure und Schwefel. — Die in den früheren Auflagen (4. Aufl. I, 611; 5. Aufl. I, 617) enthaltene Angabe der Zersetzung feuchten Gases im glühenden Rohr *ohne* Druck, nach PRIESTLEY u. BERTHOLLET, beruht nach GEITNER auf Irrthum, da sie a. a. O. nicht vorkommt und da BERTHOLLET später (*Ann. Chim.* 2, 54) ausdrücklich dem Druck eine Mitwirkung zuschreibt. — Bei Gegenwart von Alkalien oder Schwefelalkalien findet unter Bildung von schwefels. Salz die Zersetzung schon unterhalb 400° statt. RITTER (*Chem. Centr.* 1860, 711). — 5. Wasserstoffgas mit gasförmiger schwefliger Säure durch eine glühende Röhre geleitet, erzeugt Wasser unter Abscheidung des Schwefels. In einer Röhre glühende Kohle erzeugt mit darüber geleitetem Schwefligsäuregas Kohlensäure und Schwefel. Gelinde erhitzter Phosphor bewirkt nach FOURCROY u. VAUQUELIN keine Zersetzung. — 6. Mit Phosphorwasserstoffgas zersetzt sich das Schwefligsäuregas bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser und Schwefelphosphor. — 7. Mit [feuchtem] Schwefelwasserstoff zersetzt es sich bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser, Pentathionsäure und Schwefel. DALTON. Die trocknen Gase wirken nach CLUZEL und W. SCHMID nicht aufeinander ein (I, 2, 175). — Bei Temperaturen oberhalb 400° können beide Gase (durch Einwirkung von Wasser- und Schwefeldampf auf einander bei Glühhitze erhalten) bei Gegenwart von Wasserdampf neben einander bestehen. E. MULDER (*Scheik. Verh. en Onderz.* 1, 79; *J. B.* 1858, 84). — 8. Trocknes Jod- und Chlorwasserstoffgas zersetzen sich mit trocknem Schwefligsäuregas zu Wasser, Schwefel und Jod oder Chlor. Bei Gegenwart von Wasser findet keine Zersetzung statt. DUMAS (*Traité de Chim.* 1, 146). — 9. Trocknes Schwefligsäuregas, über Phosphorchlorid geleitet, bildet damit Phosphoroxychlorid und Schwefligsäurechlorid. $SO^2 + PCl^5 =$

$PO.Cl^3 + SO.Cl^2$. SCHIFF (*Ann. Pharm.* 102, 111; *J. B.* 1857, 105). — 10. Manche Metalle verwandeln sich beim Erhitzen in gasförmiger schwefliger Säure, zum Theil unter Feuererscheinung, in Metalloxyde und Schwefelmetalle. Kalium bildet auch unterschwefligs. Kali. SCHIFF (*Ann. Pharm.* 117, 92; *J. B.* 1861, 119); H. BUFF u. A. W. HOFMANN. — 11. Bleihyperoxyd verschluckt Schwefligsäuregas, wird glühend und zu weißem schwefels. Bleioxyd. WÖHLER. Ueber Zersetzungen der wässrigen Säure s. diese.

Verbindungen. 1. Mit Wasser. — a. *Krystallisirtes Schwefligsäurehydrat, krystallisirte schweflige Säure.* α. Entsteht beim Erkälten nicht völlig getrockneten Schwefligsäuregases mittelst einer Kältemischung. DELARIVE. PIERRE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 23, 416; *J. B.* 1847 u. 1848, 368). — β. Beim Verdunsten der tropfbaren Säure an feuchter Luft. DELARIVE. — γ. Beim Abkühlen einer gesättigten wässrigen Lösung auf 0°, durch Schmelzen und nochmaliges Erstarren zu reinigen, PIERRE, oder beim Einleiten des Gases in auf 0° gekühltes Wasser, DÖPPING (*Petersb. Akad. Bull.* 7, 100; *J. B.* 1847 u. 1848, 369), SCHÖNFELD (*Ann. Pharm.* 95, 19; *J. B.* 1855, 281), mitunter erst beim Schütteln der Flüssigkeit, die dann zum Krystallbrei gerinnt. — Nach α weiße, zarte Blättchen, DELARIVE, oder verworrene, trübe Krystalle, PIERRE, nach β weiße, schneeartige Masse, nach γ anscheinend monoklinometrische Krystalle, PIERRE, Würfel mit abgestumpften Kanten. SCHÖNFELD. Schmilzt bei —2 bis —1°, DÖPPING, bei 3°,4 ohne merkliche Gasentwicklung, beim Abkühlen auf 0° wieder krystallisirend, SCHÖNFELD, unter Entwicklung schwefliger Säure bei + 4°, PIERRE, desgleichen bei + 4 bis 5°. DELARIVE. Specifisch schwerer als Wasser, welches bei + 10° etwa die Hälfte seines Gewichts davon löst. Zischt, in eine auf 20 bis 25° erwärmte Platinschale geworfen, wie Wasser auf glühendem Metall. PIERRE.

			PIERRE. Nach γ ber.
SO^2	64	28,32	27,85
9 H^2O	162	71,68	72,15
$H^2.O^2.SO,8H^2O$	226	100,00	100,00

				DÖPPING.	
SO^2	64	24,06	24,0	25,6
11 H^2O	198	75,94	76,0	74,4
$H^2.O^2.SO,10H^2O$	262	100,00	100,0	100,0

			SCHÖNFELD. Mittel.	DELARIVE.
SO^2	64	19,16	18,58	20
15 H^2O	270	80,84	81,42	80
$H^2.O^2.SO,14H^2O$	334	100,00	100,00	100

Nach der verschiedenen Zusammensetzung und dem verschiedenen Verhalten beim Schmelzen muß man entweder annehmen, daß verschiedene Verbindungen bestehen, die sich unter sehr ähnlichen Verhältnissen bilden, oder daß den säureärmeren Krystallen Wasser anhing. DÖPPING vermuthet, daß noch eine andere Verbindung bestehe, die sich aus der Mutterlauge beim Abkühlen auf — 6 bis — 7° abscheide. PIERRE fand in nach α bereiteten Krystallen 24,2 Proc., in nach γ bereiteten, aber nicht umkrystallisirten 25,1 bis 26,1 Proc. Säure und glaubt, daß dieselben mit Eis gemischt gewesen seien.

β. *Wässrige schweflige Säure*, sonst *Spiritus Sulphuris per Campanam.* Gießt man die tropfbar-flüssige schweflige Säure behutsam zu eiskaltem Wasser, so setzt sie sich als eine besondere Schicht unter dasselbe; taucht man dann einen Stab ein, so erfolgt durch die Wärmeentwicklung, die bei der Verbindung zwischen Wasser und Säure statt findet (und auch wohl dadurch, daß das Wasser seine Flüssigkeitswärme abtritt und zu Eis wird)

heftiges Aufkochen durch Gasbildung. Bussy. Auch mit einem Stück Eis geräth die schweflige Säure augenblicklich ins Kochen. Faraday. Vom Gase absorbirt 1 Maß Wasser bei 0,76 Meter Druck und Temperaturen zwischen 0 und 20° bei t° 79,789 — 2,6077 t + 0,029349 t² Maß schweflige Säure, 1 Maß der gesättigten wässrigen Säure enthält dann bei t° 68,861 — 1,87025 t + 0,01225 t² Maß gasförmige Säure; für Temperaturen zwischen 21 und 40° ist der Absorptionscoefficient = 75,182 — 2,1716 t + 0,01903 t² und der Gehalt der gesättigten wässrigen Säure an Gas = 60,952 — 1,38898 t + 0,00726 t² Maß. Das spec. Gew. der gesättigten Säure ist bei 0° = 1,06091, bei 10° = 1,05472, bei 20° = 1,02386, bei 40° = 0,95548. Bunsen u. Schönfeld (*Ann. Pharm.* 95, 2; *J. B.* 1855, 281). — Ueber das spec. Gew. der Säure von verschiedenem Procentgehalt s. Anthon (*Chem. Centr.* 1860, 744; *J. B.* 1860, 684); Tabelle über Gewichts- und Volumprocentgehalt der bei verschiedenen Temperaturen gesättigten Säure und das Absorptionsvermögen von Wasser bei verschiedenem Druck: Sims (*Ann. Pharm.* 111, 333; *J. B.* 1861, 54). — Aelteren Angaben zufolge absorbirt das Wasser an Gas: nach Fourcroy u. Vauquelin (*Crell Ann.* 1800, 2, 307) bei 5° ¹/₇ seines Gewichts und sein spec. Gew. ist alsdann 1,020; nach Priestley bei der gewöhnlichen Temperatur nur ¹/₂₅ seines Gewichts; nach Thomson bei 16° ¹/₁₁ seines Gewichts oder 33-mal sein Volum, und erhält ein spec. Gew. von 1,0513; nach Davy 30-, nach Dalton 20-mal, nach Th. Saussure bei 18° 44-mal sein Volum; das spec. Gewicht des mit schwefliger Säure gesättigten Wassers ist nach Berthollet 1,040. — Die Verbindung erfolgt unter schwacher Wärmeentwicklung; Eis schmilzt bald in diesem Gase.

Die Flüssigkeit ist farblos, vom Geruch des brennenden Schwefels und von saurem trocknendem Geschmack. — Beim Gefrieren des Wassers, welches einige Grade unter 0 erfolgt, entweicht das Gas nicht, beim Kochen nur zum Theil, wenn dies nicht sehr lange fortgesetzt wird; an der Luft entweicht ein Theil des Gases, während der andere, in Schwefelsäure verwandelt, zurückbleibt. — Mit Eisenoxydsalzen färbt sie sich vorübergehend braunroth, Phillips (*Phil. Mag. J.* 2, 75), selbst wenn die Eisenlösung bis zur Farblosigkeit verdünnt war. Schönbein (*J. pr. Chem.* 56, 357; *J. B.* 1852, 399). Die Färbung, welche deutlicher mit schwefligs. Natron eintritt, beruht auf Bildung von schwefligs. Eisenoxyd, $Fe^2O^6.3SO$; bei Einwirkung von schwefliger Säure auf Eisenoxydhydrat entsteht dieselbe vorübergehende Färbung. Buignet (*Compt. rend.* 49, 587; *J. B.* 1859, 210).

Zersetzungen. 1. Durch das Licht wird die wässrige Säure, aus nach 1, 2 oder 7 dargestelltem Gase bereitet, in der Weise verändert, daß sie aus Silberlösung nach einiger Zeit etwas Schwefelsilber fällt und Jod-, Brom- und Chlorsilber reducirt, welche Eigenschaften der vor dem Licht bewahrten Säure nicht zukommen. Sie verhält sich demnach wie eine sehr verdünnte Lösung von Pentathionsäure. Die nach 3, und nach H. Rose auch die nach 4 bereitete verhält sich von vorn herein so. Stas (*Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Prop.*, Leipzig 1867, 65; *J. B.* 1867, 150). — 2. Durch Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 170 bis 180°, Geitner, 160 bis 180°, Berthelot, wird die wässrige Säure in Schwefel und Schwefelsäure zersetzt, verdünnte rascher als concentrirte; aus concentrirter Säure bildet sich durch Einwirkung des Schwefels auf das Wasser auch Schwefelwasserstoff. Nur unter starkem Druck findet die Zersetzung statt, s. I, 2, 184. — Der ausgeschiedene Schwefel hatte blättrig krystallische Structur. Geitner (*Ann. Pharm.* 124, 128; *J. B.* 1862, 59. — *Ann. Pharm.* 129, 140; *J. B.* 1864, 140). Der abgeschiedene Schwefel ist im äußeren Theile unlöslich, im Innern löslich. Ber-

THELOT (I, 2, 165). — 3. Unter dem Einfluß des elektrischen Stromes giebt tropfbar flüssige Säure, die mit Wasser bedeckt ist, am positiven Pol Schwefel, am negativen Wasserstoff, DELARIVE, nach BERTHELOT dagegen scheidet sich bei der Elektrolyse der wässrigen schwefligen Säure der Schwefel am negativen Pol aus; s. I, 2, 165. Es bildet sich dabei zuerst eine gelbbraune, Indigo kräftig entfärbende Flüssigkeit. SCHÖNBEIN. — 4. Mit Phosphor im geschlossenen Rohr auf 200° erhitzt, wird sie in Schwefelwasserstoff umgewandelt. $H^2.O^2.SO + 3H^2O + 2P = 2H^2.O^2.POH + H^2S$. OPPENHEIM (*Bull. soc. chim.* [2] 1, 163). — Unter wässriger schwefliger Säure erhält Phosphor in einigen Wochen einen hellgelben Ueberzug. VOGEL jun. (*J. pr. Chem.* 19, 394). — 5. Mit Phosphorwasserstoff und Schwefelwasserstoff zersetzt die wässrige Säure sich wie die gasförmige. — 6. Wässrige phosphorige Säure bildet beim Erwärmen mit wässriger schwefliger Säure Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff, ($3H^2.O^2.POH + H^2.O^2.SO = H^2S + 3H^3.O^3.PO$), und letzterer zersetzt sich mit der noch übrigen schwefligen Säure zu Wasser und Schwefel [und Pentathionsäure]. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 39, 252). Phosphorige Säure bildet mit schwefliger Säure eine Flüssigkeit, welche Indiglösung kräftig entfärbt. SCHÖNBEIN; s. S. 174. — 7. Manche Metalle verwandeln die wässrige schweflige Säure theilweise in wasserstoffschweflige, unterschweflige Säure, Pentathionsäure (s. diese), bilden außerdem Schwefelmetall und scheiden Schwefel ab. So wirken Zink, Cadmium (GEITNER), Zinn, Eisen, Kobalt, Nickel. FORDOS u. GELIS. — Kupfer bildet bei gewöhnlicher Temperatur bei Luftabschluß Schwefelkupfer und schwefels. Kupferoxyd. BARRUEL (*J. Pharm.* 20, 17). — Beim Erhitzen mit wässriger Säure auf 200° im geschlossenen Rohr bilden die meisten Metalle Schwefelmetall, zum Theil krystallisirtes, und schwefels. Salz. Blei und Wismuth bilden fast nur schwefels. Salz neben Schwefel, kaum eine Spur Schwefelmetall, Kupfer fast nur Schwefelkupfer und freie Schwefelsäure und hemmt zugleich die Zersetzung, welche die Säure für sich erleidet; Arsen bildet arsenige Säure, kein Schwefelarsen; Quecksilber wird wenig, Gold und Platin werden nicht angegriffen; auch viele Metalloxyde und -Salze werden in Schwefelmetalle verwandelt; aber Chlorsilber wird nicht merklich zersetzt und verhindert auch vollständig die Zersetzung der schwefligen Säure in Schwefelsäure und Schwefel. GEITNER. — Die mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure gemischte schweflige Säure entwickelt mit Zink Schwefelwasserstoffgas; dieses kann, wenn viel schweflige Säure vorhanden ist, die Fällung von Schwefel veranlassen. $3Zn + SO^2 + 3H^2.O^2.SO^2 = 3Zn.O^2.SO^2 + H^2S + 2H^2O$. Die kleinste Menge von schwefliger Säure giebt auf diese Weise eine leicht erkennbare Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas. FORDOS u. GELIS. — Mit in Salzsäure gelöstem Zinnchlorür erzeugt sie (ebenfalls schon in kleinster Menge) braunes Schwefelzinn. Hierbei entwickelt sich zugleich Schwefelwasserstoff. WACKENRODER (*Pharm. Centr.* 1846, 615).

Durch den Sauerstoff der Luft und durch oxydirend wirkende Substanzen wird die wässrige schweflige Säure in Schwefelsäure übergeführt; s. I, 2, 191. Sie entfärbt dabei übermangans. Kali und fällt aus seleniger Säure Selen als rothes, aus salzsaurer telluriger Säure Tellur als schwarzes Pulver, aus Quecksilber- und Silbersalzen allmählich, besonders beim Erwärmen, aus Goldchlorid sogleich, Metall.

2. Mit Salzbasen. — *Schwefligsaure Salze*, *Sulphite*. Die schweflige Säure ist zweibasisch; sie bildet *gesättigte* oder *neutrale* Salze von der Zusammensetzung $M^2.O^2.SO$, und *halbgesättigte* oder *saure* Salze, $MH.O^2.SO$. Dieselben entstehen: a. Bei der Einwirkung wässriger oder gasförmiger

schwefliger Säure auf die in Wasser aufgelösten oder vertheilten reinen oder kohlensauren Basen. — b. Bei der Zersetzung der Tetrathionsäure und Trithionsäure durch überschüssiges Alkali (I, 2, 178 u. 181). — c. Beim Erhitzen von Schwefel mit kohlens. Baryt, Strontian, Kalk und Wasser auf 120° bis 130° im zugeschmolzenen Rohr. Wird dabei über 150° erhitzt, so tritt *blaue Färbung* der Flüssigkeit ein, die bei weiterem Erhitzen in Grün und dann in Braun übergeht. Beim Erkalten verschwindet die Farbe und bleibt eine gelbe Lösung von Mehrfach-Schwefelmetall und weißes schwefligs. mit sehr wenig schwefels. Salz. Eine Fixirung der Farbe gelang nicht. Beim Erhitzen von wässrigem Einfach- oder Mehrfach-Schwefelbarium für sich oder von Schwefel mit Alkalilösung trat die Farbe nicht auf. GEITNER.

Die schwefligs. Salze sind geruchlos, und zeigen, wenn sie in Wasser löslich sind, einen scharfen lebhaften Geschmack. Das gesättigt-schwefligs. Kali oder Natron reagirt alkalisch, das halbgesättigte neutral. — Im Feuer zerfallen die schwefligs. feuerfesten Alkalien, das schwefligs. Bleioxyd und einige andere schwefligs. schwere Metalloxyde zu $^3/_4$ in schwefels. Salz und zu $^1/_4$ in Schwefelmetall. $4PbO^2.SO = 3PbO^2.SO^2 + PbS$. Andere Salze, wie die der Erden, zerfallen in entweichende Säure und zurückbleibende Basis. Die meisten schwefligs. Metalloxyde, mit Kohle, Wasserstoff, Kalium, Natrium, Eisen, Zink, Zinn, Mangan oder Antimon erhitzt, werden zu Schwefelmetallen, indem diese Stoffe sowohl der schwefligen Säure, als dem Metalloxyd den Sauerstoff entziehen. — Die in Wasser gelösten schwefligs. Alkalien werden durch Digestion mit Schwefel in unterschwefligs. und in trithions. verwandelt; auch kleine Mengen von Hydrothion oder Schwefelalkalimetall verwandeln sie in unterschwefligs. Salze, ohne Fällung, größere unter Fällung von Schwefel (s. I, 2, 170). Phosphoroxychlorid bildet mit wasserfreiem Salz Schwefligsäurechlorid. CARIUS (*Ann. Pharm.* 106, 291; *J. B.* 1858, 95). An der Luft und durch oxydirend wirkende Verbindungen gehen sie ohne Aenderung ihrer Neutralität in schwefelsaure Salze über; sie geben dabei dieselben Reactionen wie die freie Säure. Wässrige neutrale schwefligs. Alkalien färben sich mit Nitroprussidnatriumlösung schwach rosenroth, stärker bei Gegenwart von Zinkvitriol oder Blutlaugensalz. Fügt man zur neutralen Lösung ein Gemisch von viel Zinkvitriol und wenig Nitroprussidnatrium, so entsteht entweder sogleich oder, bei sehr wenig schwefligs. Salz, nach Zusatz von etwas Blutlaugensalz rothe Färbung, bei größerem Gehalt daran purpurrother Niederschlag. Unterschwefligs. und unterschwefels. Salze geben diese Reaction nicht. BOEDEKER (*Ann. Pharm.* 117. 193; *J. B.* 1861, 825). — Die schwefligs. Salze werden nicht durch Kohlensäure und Borsäure zersetzt, aber durch Phosphor-, Schwefel-, Salz-, Arsen-Säure u. s. w., und zwar ohne Ausscheidung von Schwefel und, wenn nicht viel Wasser vorhanden ist, mit Aufbrausen durch Entwicklung von schwefliger Säure.

Die Salze enthalten theils Krystallwasser, theils nicht, und zeigen in dieser Beziehung nach MUSPRATT (*Ann. Pharm.* 50, 259) sehr häufig eine ähnliche Zusammensetzung wie die entsprechenden kohlens. Salze, mit denen sie alsdann isomorph sind. — Die Salze sind schwierig ohne Zersetzung vollkommen wasserfrei zu erhalten; mit Sicherheit gelingt dies nur beim schwefligs. Kalk. CARIUS.

Die gesättigt-schwefligsauren Salze sind, mit Ausnahme der Alkalisalze und des Ammoniaksalzes, unlöslich oder schwerlöslich in Wasser. Die löslichen gesättigt-schwefligsauren Salze geben daher mit den neutralen Salzen

aller anderen Metalle Niederschläge, welche auf Zusatz von Säure verschwinden. — Die sauren Salze lösen sich sämmtlich in Wasser.

Das von MUSPRATT dargestellte wasserfreie saure schwefligs. Kali, $K^2.O^2.SO,SO^2$, kann als dischwefligs. Kali, K.O.SO.O.SO.O.K, betrachtet werden.

3. Weingeist und einige andere organische Flüssigkeiten absorbiren die gasförmige schweflige Säure. Ein Maß Weingeist nimmt unter 0,76 Meter Druck bei t° auf: 328,62 — 16,95t + $0{,}3119t^2$ Maß schweflige Säure, und das spec. Gew. der Flüssigkeit ist dann = 1,11937 — 0,014091t + $0{,}000257t^2$. Die bei 0° gesättigte weingeistige schweflige Säure enthält 216,4 Vol. Gas. CARIUS (*Ann. Pharm.* 94, 144; *J. B.* 1855, 281).

G. *Unterschwefelsäure.* $H^2S^2O^6 = H^2.O^2.S^2O^4$.

Dithionsäure. — Das Anhydrid der Unterschwefelsäure ist nicht bekannt.

Bildung. 1. Beim Zusammenbringen der wässrigen schwefligen Säure mit Braunstein (nicht mit braunem Bleioxyd oder Bariumhyperoxyd). GAY-LUSSAC u. WELTER. $MnO^2 + 2SO^2 = Mn.O^2.S^2O^4$. — Ist 1 Th. fein gepulverter Braunstein in 5 Th. Wasser vertheilt, so steigt die Temperatur der Flüssigkeit beim Durchleiten von schwefligs. Gas von 16 auf 50°, und es scheidet sich Manganoxydhydrat, $H^2.O^2.Mn^2O^2$, als braunes Pulver aus. Neben dem unterschwefels. Manganoxydul entsteht immer zugleich schwefels. Manganoxydul; die Menge der erzeugten Schwefelsäure ist veränderlich, und beträgt auf 1000 Th. erzeugte Unterschwefelsäure 137 bis 370; es scheint sich um so mehr Schwefelsäure zu erzeugen, je höher die Temperatur der Flüssigkeit und je gröber das Braunsteinpulver. Gegenwart von Manganoxydhydrat im Braunstein kann bewirken, daß sich noch mehr schwefels. und zugleich schwefligs. Manganoxydul erzeugt ($Mn^2O^3 + 2SO^2 = Mn.O^2.SO^2 + Mn.O^2.S^2O^4$), doch löst sich das natürliche nur schwierig. Wasserfreie tropfbare schweflige Säure wirkt nicht auf Braunstein ein. HEEREN. — Beim Kochen einfach-schwefligs. Alkalis mit Manganhyperoxyd bildet sich unterschwefels., bei zu langem Erhitzen auch etwas schwefelsaures Salz. v. HAUER (*Wien. Akad. Ber.* 39, 446; *J. B.* 1860, 79). — 2. Bei Einwirkung von Uebermangansäure auf schweflige Säure, HEEREN, PEAN DE ST. GILLES (*Ann. Chim. Phys.* [3] 55, 374; *J. B.* 1858, 583), BUIGNET (*J. Pharm.* [3] 36, 122; *J. B.* 1859, 660), FORDOS u. GELIS (*J. Pharm.* [3] 36, 113; *J. B.* 1859, 660), — auf unterschwefligs. Salze, PEAN DE ST. GILLES, — auf trithions. Salze, FORDOS u. GELIS. Es bilden sich zunächst Schwefelsäure und Manganhyperoxyd und aus einem Theil des Letzteren und schwefliger Säure Unterschwefelsäure, daß auf 4 At. Schwefelsäure 1 At. Unterschwefelsäure entsteht. $2K.O.MnO^3 + 6SO^2 + 2H^2O = 2KH.O^2.SO^2 + 2Mn.O^2.SO^2 + H^2.O^2.S^2O^4$. BUIGNET. In alkalischen Lösungen werden die Säuren fast vollständig zu Schwefelsäure oxydirt, in sauren bildet sich mehr Unterschwefelsäure. PEAN DE ST. GILLES; FORDOS u. GÉLIS. — 3. Bei der von selbst erfolgenden Umwandlung des schwefligs. Eisenoxyds. $Fe^2.O^6.3SO = Fe.O^2.SO + Fe.O^2.S^2O^4$. FORDOS u. GELIS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 65, 222; *J. B.* 1862, 59). — 4. Bei der Oxydation wässriger schwefliger Säure oder wässrigen sauren schwefligs. Ammoniaks unter unvollkommenem Luftzutritt (bei mehrjähriger Aufbewahrung in öfter geöffneten Flaschen) bildet sich neben Schwefelsäure auch Unterschwefelsäure. JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* [3] 21, 110; *J. B.* 1847 u. 1848, 375); ROCHLEDER (*Wien. Akad. Ber.* 22, 289; *J. B.* 1856, 291). — 5. Beim Auflösen von Selen in wässrigen schwefligs. Alkalien. RATHKE u. ZSCHIESCHE (*J. pr. Chem.* 92, 141; *J. B.* 1864, 143). Sie entsteht dabei erst durch Zerfallen des zuerst gebildeten selentrithions. Kalis. $K^2.O^2.S^2SeO^4 = K^2.O^2.S^2O^4 + Se$. RATHKE (*J. pr. Chem.* 97, 56; *J. B.* 1865, 147).

Verbindungen. a. Mit Wasser. *Wässrige Unterschwefelsäure.* — 1. Man leitet schwefligs. Säure durch in Wasser vertheiltes Braunsteinpulver, wo sich schwefels. und unterschwefels. Manganoxydul erzeugt;

schlägt durch überschüssiges Barytwasser das Manganoxydul und die Schwefelsäure nieder, filtrirt, scheidet den überschüssigen Baryt durch hindurchgeleitete Kohlensäure und nachheriges Kochen ab; reinigt den unterschwefels. Baryt durch Abdampfen und Krystallisiren: löst die Krystalle in Wasser; schlägt aus der Auflösung den Baryt durch im genau entsprechenden Verhältniß zugefügte Schwefelsäure nieder, und dampft endlich das Filtrat zuerst durch Erwärmen, dann im luftleeren Raume über Schwefelsäure bis zu 1,347 spec. Gew. ab. Gay-Lussac u. Welter. — Heeren wendet auf 5 Th. Wasser 1 Th. sehr fein gepulverten Braunstein an, fällt das Filtrat statt durch Barytwasser, durch wässriges Schwefelbarium, schüttelt, um den Ueberschuß desselben zu zersetzen, die Flüssigkeit mit kohlens. Gas, filtrirt, kocht zur Verjagung von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure und Fällung von kohlens. Baryt, filtrirt und dampft zum Krystallisiren ab u. s. w. — 2. Man leitet schweflige Säure in Wasser, welches Eisenoxydhydrat suspendirt enthält, bis dieses zur dunkelrothen Flüssigkeit von schwefligs. Eisenoxyd gelöst ist, welche nach längerer Zeit hellgrün wird und dann schwefligs. und unterschwefels. Eisenoxydul enthält. Man fällt durch Baryt Eisenoxydul und schweflige Säure und behandelt die Lösung von unterschwefels. Baryt wie oben. Gelis.

Die wässrige Unterschwefelsäure ist wasserhell, geruchlos, und schmeckt stark sauer. — Sie zersetzt sich bei weiterem Abdampfen im luftleeren Raume über Vitriolöl oder durch Erwärmung bis zu 100° in entweichende schweflige und zurückbleibende Schwefelsäure. Gay-Lussac u. Welter. — Die Säure geht, der Luft dargeboten, sehr langsam in Schwefelsäure über. Heeren. — Sie oxydirt sich in der Kälte nicht durch concentrirte Salpetersäure, wässriges Chlor und schwefels. Manganoxyd, Gay-Lussac; auch nicht durch wässrige unterchlorige Säure, Balard. Sie entzieht keinen Sauerstoff der wässrigen Uebermangansäure, dem Bleihyperoxyd und den in Säuren gelösten Oxyden des Quecksilbers, Silbers, Goldes und Platins, und zersetzt weder wässriges Hydrothion, noch Hydriod. Heeren. Das Zink (und Eisen, Heeren) löst die verdünnte Säure, ohne sie zu zersetzen, unter Wasserstoffgasentwicklung. Gay-Lussac u. Welter. — Sie wird durch Behandeln mit Zink und Salzsäure zu schwefliger Säure reducirt; eine Spaltung in schweflige und Schwefelsäure findet dabei nicht statt. Die Einwirkung geht selbst bei 0° vor sich. R. Otto (*Ann. Pharm.* 147, 187; *J. B.* 1868, 152).

b. Mit Salzbasen. Die Unterschwefelsäure ist zweibasisch. Sie scheint keine sauren Salze zu bilden. Es sind verschiedene Doppelsalze derselben dargestellt worden; s. Schiff (*Ann. Pharm.* 105, 239; *J. B.* 1858, 85); Kraut (*Ann. Pharm.* 118, 95; *J. B.* 1861, 118). Man erhält die *unterschwefelsauren Salze, Hyposulphate*, durch Sättigen der Basen mit der Säure oder durch Wechselzersetzung mit dem Barytsalz, die Alkalisalze auch durch Kochen von einfach-schwefligs. Alkali mit Manganhyperoxyd. Die Krystalle des Kali-, Kalk-, Strontian-, Bleioxydsalzes zeigen Circularpolarisation. Pape (*Pogg.* 139, 224).

Beim Erhitzen, zum Theil schon bei 100°, entwickeln sie 1 At. schweflige Säure und lassen neutrales schwefels. Salz. Ihre wässrige Lösung oxydirt sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft, durch Salpetersäure, Chlor, unterchlorige Säure, Uebermangansäure, Bleihyperoxyd und die in Säuren gelösten Oxyde des Quecksilbers, Silbers, Goldes und Platins. Aber in der Siedhitze wird sie durch Salpetersäure oder Chlor oxydirt, wo-

bei auf 1 At. Basis 2 At. Schwefelsäure entstehen. Aus den festen Salzen entwickelt schon bei gewöhnlicher Temperatur Vitriolöl unter lebhaftem Aufbrausen schweflige Säure. Aber die in Wasser gelösten Salze werden nach Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure erst beim Kochen in schweflige Säure und schwefels. Salz zersetzt, ohne alle Ausscheidung von Schwefel, daher sie nach kurzem Kochen mit einer dieser Säuren wegen der gebildeten schwefligen Säure Uebermangansäure entfärben, aus Hydrothion Schwefel und aus Chlorgold Gold fällen. — Alle unterschwefels. Salze sind in Wasser löslich. GAY-LUSSAC u. WELTER; HEEREN; H. ROSE. — Die trocknen Salze bilden beim Erhitzen mit Fünffach-Chlorphosphor Schwefligsäurechlorid und Phosphoroxychlorid; mit Phosphoroxychlorid zersetzen sie sich ebenfalls beim Erhitzen. KRAUT. — In wässriger Lösung werden sie durch Natriumamalgam oder durch Zink und Salzsäure in schwefligs. Salze ungewandelt. R. OTTO.

H. *Schwefelsäure.*

1. Wasserfreie Schwefelsäure. SO^3.

Schwefelsäureanhydrid.

Bildung. a. Bei der Zersetzung der gasförmigen schwefligen Säure durch Licht, durch den elektrischen Funkenstrom, durch Hitze; I, 2, 183 u. f. — b. Bei Einwirkung des elektrischen Funkenstroms auf ein Gemenge von 2 Maß schwefliger Säure und 1 M. Sauerstoffgas. H. BUFF u. A. W. HOFMANN (*Ann. Pharm.* 113, 129; *J. B.* 1860, 30). Es findet nur theilweise Bildung wasserfreier Schwefelsäure statt, bis ihre Menge und die des unzersetzten Gasgemisches sich das Gleichgewicht halten; aber bei Gegenwart von Vitriolöl, welches die wasserfreie Säure absorbirt, erfolgt leichte und vollständige Vereinigung der ganzen Gasgemenge. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Bull. soc. chim.* [2] 3, 366; *J. B.* 1865, 59). — c. Beim Ueberleiten desselben Gasgemenges oder von schwefliger Säure und Luft über erhitztes Platin, PHILLIPS, MAGNUS (*Pogg.* 24, 610), über verschiedene Metalloxyde, MAHLA (*Ann. Pharm.* 81, 255; *J. B.* 1852, 339). Zu gelindem Glühen erhitztes Kupferoxyd, Eisenoxyd, Chromoxyd, noch besser zusammen gefälltes Chromoxyd und Kupferoxyd veranlassen sofort die Bildung dicker Nebel. Platinschwamm und Platinblech wirken nicht bei gewöhnlicher Temperatur, aber weit unter Glühhitze, Kupferschwamm erst nach oberflächlicher Oxydation. Aetzkalk giebt schwefels. Kalk, aber keine freie Schwefelsäure. Kupferoxyd und Eisenoxyd werden bei gelindem Glühen mit schwefliger Säure allein unter Bildung von Schwefelsäure, ersteres zu Oxydul, letzteres zu Oxyduloxyd reducirt. MAHLA. — Beim Durchleiten des Gasgemenges durch ein glühendes, mit Glassplittern gefülltes Glasrohr entsteht eine geringe Menge, durch ein leeres Rohr noch weniger Schwefelsäure. MAGNUS.

Darstellung. a. Man erhitzt rauchendes Vitriolöl in einer Retorte, an deren Hals eine mit Eis umgebene ganz trockne Vorlage dicht anschließt. Das zuerst Uebergehende ist wasserfreie Schwefelsäure; später kommt wasserhaltige; daher muß die Vorlage nach einiger Zeit gewechselt werden. — b. Man erhitzt trocknes schwefels. Antimon- oder Wismuthoxyd in einer Retorte zum gelinden Glühen. GRAHAM (*Lehrb.* 2, 140). — c. Man dampft 3 Th. trocknes schwefels. Natron mit 2 Th. Vitriolöl bis zum anfangenden Glühen und Aufhören des Kochens ab, zerschlägt nach dem Erkalten die Masse schnell und glüht sie in einer Porcellanretorte. Man erhält so meistens eine nicht völlig wasserfreie Säure in spröden Tafeln. BERZELIUS. — d. Man destillirt Vitriolöl mit wasserfreier Phosphorsäure. BARRESWIL (*Compt. rend.* 25, 30).

Evans (*Pharm. J. Trans.* 8, 127; *J. B.* 1847 u. 1848, 370). — e. Man leitet in geeignetem Verhältniß schweflige Säure und Sauerstoff zuerst in eine Vitriolöl haltende Flasche, dann durch ein Rohr mit Bimssteinstücken, die mit Vitriolöl benetzt sind, und darauf durch ein erhitztes, mit Platinschwamm oder platinirtem Bimsstein gefülltes Rohr. Piria (*Cimento* 2, 293; *J. B.* 1855, 308). — Fabrikmäßige Darstellung zur Bereitung der rauchenden Schwefelsäure s. bei dieser.

Die wasserfreie Schwefelsäure existirt in zwei verschiedenen Modificationen, einer flüssigen und einer festen. Marignac (*Arch. phys. nat.* 22, 225; *J. B.* 1853, 324); Schultz-Sellack (*Pogg.* 139, 480).

α. Flüssiges Anhydrid. — Erstarrt bei + 16° zu langen durchsichtigen Prismen, läßt sich zuweilen bis nahe an 0° abkühlen, ohne fest zu werden und erstarrt dann plötzlich beim Schütteln unter Erwärmung auf 16°; schmilzt bei derselben Temperatur, häufig zur unveränderten Flüssigkeit; mitunter bleiben aber weiße Flocken zurück, die sich zu Warzen, aus feinen Nadeln bestehend, vergrößern, so daß sich zuletzt die ganze Flüssigkeit in eine weiße verfilzte Masse der Modification *β* verwandelt: die Temperatur bleibt dabei nicht constant. Schultz-Sellack. Schmilzt bei + 15 bis 18°, Marignac, über 12 bis 19°, F. C. Vogel, bei 22 bis 24°, Fischer, bei 25° oder etwas darunter, Bussy, bei 29,5° im geschlossenen Rohr, bei 25° wieder erstarrend, H. L. Buff (*Ann. Pharm. Suppl.* 4, 129; *J. B.* 1866, 18). — Spec. Gew. bei 13° = 1,9546, Morveau, des geschmolzenen bei 20° = 1,97, Bussy, bei 25° = 1,9086, H. L. Buff. — Dehnt sich im geschmolzenen Zustande beim Erwärmen sehr stark aus; mittlerer Ausdehnungscoefficient für 1° zwischen 25 und 45° = 0,0027. Schultz-Sellack. Siedet unter 0,760 M. Druck bei 46°, Schultz-Sellack, bei 46 bis 47°, H. L. Buff, bei 52 bis 56°, Fischer (*Pogg.* 16, 119); beginnt bei 35° zu sieden, Mitscherlich; verflüchtigt sich rasch bei 100°. Marignac. Bei 20° ist seine Dampfspannung = 0,200 Meter. Schultz-Sellack. Die geschmolzene wasserfreie Säure ist dünnflüssiger als Vitriolöl, im reinen Zustande farblos, gewöhnlich aber durch organischen Staub braun gefärbt. Bussy.

β. Festes Schwefelsäureanhydrid. — Bildet sich mitunter in der oben angegebenen Weise aus flüssigem Anhydrid, immer bei längerem Aufbewahren desselben bei Temperaturen unter 25°; oberhalb 27° schreitet die Umwandlung nicht fort. Schultz-Sellack. — Schmilzt erst oberhalb 50° allmählich und nicht bei bestimmter Temperatur durch Uebergang in die Modification *α*. Schultz-Sellack. Schmilzt langsam erst bei 80 bis 100° und wahrscheinlich nur dadurch, daß es durch Verflüchtigung in *α*-Schwefelsäureanhydrid übergeht. Marignac. Erhält bei 62,5° das Aussehen feuchter Baumwolle, schmilzt bei 100°. Wach. — Zeigt im luftleeren Raum anfangs keine Dampfspannung, verdampft aber allmählich und hat nach mehreren Tagen eine Spannkraft von 0,032 bis 0,045 M. Der Dampf beider Modificationen hat gleiche Dichte. Schultz-Sellack. Der Unterschied beider Arten beruht wahrscheinlich auf Dimorphismus, Marignac, vielleicht auf Polymerie. Schultz-Sellack.

Die wasserfreie Schwefelsäure bildet feine, federartig und sternförmig zur amianthähnlichen, weißen undurchsichtigen Masse zusammengehäufte

Nadeln. Zähe, schwer zu zerschneiden. F. C. VOGEL. Erzeugt bei gewöhnlicher Temperatur an der feuchten Luft einen dicken, weißen, erstickenden Nebel. Läßt sich einige Zeit zwischen den trocknen Fingern halten, erregt aber dann in ihnen eine eindringend schmerzhafte Empfindung. Zischt heftig mit Wasser. Verkohlt schnell Holz, Papier und viele andere organische Körper. Sehr ätzend und giftig; röthet bei völliger Abwesenheit von Wasser nicht Lackmus.

			BERZELIUS.	RICHTER.	KLAPROTH.	BUCHOLZ.	BERTHOLLET.
S	32	40	40,14	42,05	42,3	42,5	43,762
3 O	48	60	59,86	57,95	57,7	57,5	56,238
SO^3	80	100	100,00	100,00	100,0	100,0	100,000

	Maß.	Spec. Gew.	SCHULTZ-SELLACK.	MITSCHERLICH.
Schwefeldampf	1	2,21128		
Sauerstoffgas	3	3,31692		
Wasserfreie Schwefelsäure	2	5,52820		
	1	2,76410	2,74 bis 2,77	3,0

[Ein Aequivalent wasserfreier Schwefelsäure = SO^3 = 40.]

Zersetzungen. 1. Die wasserfreie Schwefelsäure leitet die Elektricität nicht, MAGNUS (*Pogg.* 104, 553; *J. B.* 1858, 26); sie wird für sich durch den galvanischen Strom nicht zersetzt, giebt aber, in Vitriolöl gelöst, am + Pol Sauerstoff, am — Pol keine Gasentwicklung, sondern blaue Färbung von sich lösendem Schwefel. GEUTHER (*Ann. Pharm.* 109, 129; *J. B.* 1859, 82). — 2. In Dampfform durch eine glühende Porcellanröhre geleitet, zerfällt sie in ein Gemenge von 2 Maß schwefliger Säure auf 1 M. Sauerstoffgas. BERZELIUS. — 3. Phosphor entzündet sich in den Dämpfen der wasserfreien Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit, und setzt eine dicke Rinde von Schwefel ab. F. C. VOGEL. — 4. Phosphorwasserstoffgas, bei gewöhnlicher Temperatur über die trockne Säure geleitet, entwickelt viel schweflige Säure und setzt amorphen Phosphor ab. H. ROSE (*Pogg.* 24, 140). Es erzeugt gelbe Nebel, die sich als gelbes Pulver absetzen und den folgenden Tag eine blaue Flüssigkeit (Schwefel in trockner Schwefelsäure) bilden. AIMÉ (*J. Pharm.* 21, 87; *J. pr. Chem.* 6, 79). — Einwirkung von Schwefel s. I, 2, 195, von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff s. diese, von Phosphorchlorid s. Schwefelsäurechlorid, von Chlorwasserstoff s. Chlorwasserstoffschwefelsäure, von Ammoniak s. Amidoschwefelsäure.

5. Eisen und Zink bilden in Rothgluth Schwefelmetall und Eisenoxyduloxyd oder Zinkoxyd. D'HEUREUSE (*Pogg.* 75, 255; *J. B.* 1847 u. 1848, 372). — 8. Manche Schwefelmetalle, wie Schwefelkalium, -Blei, -Antimon, zersetzen sich damit unter Bildung von schwefels. Salz und schwefliger Säure oder blauer Schwefellösung. GEUTHER (*Ann. Pharm.* 111, 177; *J. B.* 1859, 83). — 6. Quecksilber wirkt bei Erwärmung schnell auf die Säure und bildet damit, indem es einem Atom derselben 1 At. Sauerstoff entzieht, unter Entwicklung schwefliger Säure schwefels. Quecksilberoxyd. F. C. VOGEL. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt der Dampf der trocknen Säure nicht auf Zink, Zinn, Blei, Eisen, Kupfer, Quecksilber oder Silber. BIZIO (*Giorn. di Fis.* 8, 407; *Quart. J. of Sc.* 21, 176).

Verbindungen. a. Mit Wasser. — Die Schwefelsäure hat zum Wasser eine besonders große Affinität. Sie nimmt die ersten Atome desselben unter starker Wärmeentwicklung auf. Mischt man 4 Theile trockne Säure mit 1 Th. Wasser, so wird nach F. C. VOGEL die entstehende Verbindung unter

Lichtentwicklung und Explosion in Dampf verwandelt. Die der Luft dargebotene Säure erzeugt weiße Nebel, weil ihr Dampf sich mit dem Wasserdampf der Luft zu Vitriolöl verdichtet. S. Schwefelsäurehydrate I, 2, 195 ff.

b. *Mit Schwefel.* F. C. VOGEL fand trockne Schwefelsäure in mehreren Verhältnissen mit Schwefel verbindbar zu einer braunen, grünen und schön blauen Materie, von denen die erste am meisten, die letzte am wenigsten Schwefel enthält. Die grüne Verbindung ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, die beiden andern sind flüssig. In der Hitze entwickeln sie schweflige Säure, bisweilen etwas wasserfreie Schwefelsäure, und lassen Vitriolöl, (also muß bereits etwas Wasser hinzugetreten gewesen sein), mit Schwefel bei der grünen, ohne Schwefel bei der blauen Verbindung zurück. In Wasser zerfallen sie unter starker Erhitzung in Schwefelsäure, schweflige Säure und Schwefel. In der blauen Verbindung entzündet sich Phosphor augenblicklich unter Absatz von Schwefel. Die blaue Verbindung bildet mit den Alkalien und Erden, unter Entwicklung von schwefliger Säure, schwefelsaure Salze.

WACH stellte diese Verbindungen dar, indem er gewaschene und gut getrocknete Schwefelblumen mit trockner Schwefelsäure nach bestimmten Verhältnissen in einer gebogenen Glasröhre, die nachher zugeschmolzen wurde, schichtete, und bei 15 bis 19° auf einander wirken ließ. Der Schwefel verwandelte sich zuerst unter schwacher Wärme- und Gas-Entwicklung in eine dicke rothbraune Flüssigkeit, die dann durch Aufnahme von mehr Säure eine braune, grüne oder blaue Flüssigkeit bildete.

Braune Verbindung. Entsteht bei 8 Th. (1 At.) Schwefel auf 40 Th. (2 At.) Schwefelsäure. (Bei 9 bis 10 Th. Schwefel auf 40 Th. Säure bleibt etwas Schwefel ungelöst.) Klare braune Flüssigkeit, in der stärksten Kälte nicht erstarrend. Setzt bei gewöhnlicher Temperatur dem Tageslicht dargeboten, in 24 Stunden Nadeln von Schwefel ab. Fängt in der zugeschmolzenen gebogenen Glasröhre bei 37,5° zu kochen an, und trennt sich in eine obere braungelbe und eine untere braune Schicht; hierauf scheidet sich Schwefel ab, und es sammelt sich im kalten Schenkel tropfbare schweflige Säure, welche höchstens 0,4 Proc. trockne Schwefelsäure beigemischt enthält, und welche, in den warmen Schenkel zurückgegossen, sich mit der übrigen Flüssigkeit beim Schütteln nicht mischt, sondern farblos darüber schwimmt. WACH.

Grüne Verbindung. Bildet sich bei 6 Th. Schwefel auf 40 Th. trockner Säure. Tief grün, vollkommen flüssig, auch in der Kälte (gegen VOGEL). Färbt sich bei gewöhnlicher Temperatur im Tageslichte schnell braun, unter Absatz von Schwefelflocken. Färbt sich beim Erwärmen fast augenblicklich braun. WACH.

Blaue Verbindung. Entsteht bei 4 Th. (1 At.) Schwefel auf 40 Th. (4 At.) Schwefelsäure. (Bei 1 bis 3 Th. Schwefel auf 40 Th. Säure entsteht ein Gemenge von blauer Verbindung und unveränderter Säure.) Indigblaue durchsichtige Flüssigkeit, bei — 22,5° nicht gefrierend. Im Tageslichte wird sie allmählich blasser blau und in 6 Wochen unter Ausscheidung weniger Schwefelflocken braungelb; im Sonnenlicht schon in 8 Stunden. Erwärmt man den Schenkel der Röhre, welcher sie enthält, behutsam auf 56°, während der andere Schenkel auf — 10° abgekühlt ist, so trennt sie sich in eine untere bräunliche und in eine obere weingelbe Schicht, und kommt ins Kochen, welches dann auch bei 31° unter Niederfallen von blassgelbem Schwefel ruhig fortwährt, bis die obere Schicht verschwunden und als tropfbare schweflige Säure in den kalten Schenkel übergegangen ist. Auch die durchsichtige, also schon etwas wasserhaltende Säure giebt mit Schwefel die blaue Verbindung. WACH.

Leitet man bei möglichster Abhaltung von Feuchtigkeit den Dampf der trocknen Säure in eine Schwefel haltende Röhre, und schmilzt sie zu, so bildet sich die blaue Verbindung nur an einzelnen Stellen und zersetzt sich sogleich wieder unter Bildung einer dünnflüssigen Verbindung von trockner schwefliger und Schwefel-Säure. Ist aber eine Spur Feuchtigkeit gegenwärtig, so bildet der Schwefel unter schwacher Gasentwicklung eine erst braune, dann grüne, dann blaue Flüssigkeit. Diese wird blasser und verwandelt sich in 1 bis 2 Tagen in das farblose Gemisch der 2 Säuren. Beim Oeffnen der Röhre entweicht die schweflige Säure und der übrige Schwefel bläut sich oft wieder mit der zurückbleibenden Schwefelsäure. Im Vitriolöl löst sich nur sehr wenig Schwefel und sehr langsam. FISCHER (*Pogg.* 16, 119.)

Leitet man Ammoniakgas in die blaue Flüssigkeit, so färbt sie sich unter heftiger Einwirkung carminroth und bildet zuletzt eine aus Ammoniaksalzen bestehende weiße Masse mit röthlichen Stellen. Wasser löst diese Salze auf und läßt Schwefel. H. Rose (*Pogg.* 32, 98).

c. *Mit schwefliger Säure.* — Soll die Absorption der schwefligen Säure durch die Schwefelsäure reichlich erfolgen, so müssen beide Säuren möglichst wasserfrei sein. Man leitet das schwefligsaure Gas durch eine 4 Fuß lange, mit frisch geglühtem Chlorcalcium gefüllte Röhre in die auf 0° abgekühlte, mit einem Kork verschlossene Flasche, welche die trockne Schwefelsäure hält, und gießt die sich bildende flüssige Verbindung von Zeit zu Zeit von der übrigen Schwefelsäure ab. — Dünne Flüssigkeit (vom Kork bräunlich), an der Luft unter Bildung eines äußerst starken Nebels und mit dem Geruch nach schwefliger Säure rasch verdampfend, wobei nur bisweilen eine Spur Vitriolöl bleibt. — Hält 67,68 bis 72,9 Proc. schweflige Säure, also ungefähr $SO^2 + 2SO^3$. — Bei längerem Aufbewahren verliert die Flüssigkeit einen Theil der schwefligen Säure. — Sie braust mit Wasser heftig auf, unter Entweichen der schwefligen Säure. Sie absorbirt trocknes Ammoniakgas unter Bildung eines gelblichen Körpers, der sich wie ein Gemenge von amidoschwefels. und amidoschwefligs. Ammoniak verhält. H. Rose (*Pogg.* 39, 173). — Flüssiges Schwefelsäureanhydrid ist in jedem Verhältniß mischbar mit tropfbarer schwefliger Säure. Bei Ueberschuß der letzteren scheidet sich auch bei starkem Abkühlen nichts aus der Flüssigkeit ab; aus einer Mischung gleicher Theile setzt sich beim Abkühlen β-Anhydrid ab, bei gewöhnlicher Temperatur sich wieder lösend. Bei Ueberschuß von wasserfreier Schwefelsäure wird ein Theil bei gewöhnlicher Temperatur fest. Siedepunct der Mischung aus gleichen Theilen = + 5°. Schultz-Sellack.

d. Mit Schwefelkohlenstoff; e. mit Jod; f. mit salpetriger, untersalpetriger und chlorsalpetriger Säure; g. mit arseniger Säure; h. mit vielen organischen Stoffen.

2. *Halbgewässerte Schwefelsäure.* $H^2S^2O^7 = H.O.SO^2.O.SO^2.O.H.$

Dischwefelsäure, *Doppelschwefelsäure*, *Pyroschwefelsäure.* Bildet sich beim Glühen von nicht völlig entwässertem Eisenvitriol ($4FeSO^4 + H^2O = H^2S^2O^7 + 2SO^2 + 2FeO^3$), oder pyroschwefels. Natron; aus wasserfreier Säure, die mit sehr wenig Wasser in Berührung gebracht wird; bei der Dissociation des Dampfes von Vitriolöl (s. dieses); krystallisirt aus stark rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, Marignac, oder beim Erkälten unter 0°. Mitscherlich. — Durchsichtige, krystallische Masse, nach nochmaligem Umkrystallisiren bei 35° schmelzend. Der Schmelzpunct wird durch eine Beimischung von wasserfreier sowohl, wie von einfach-gewässerter Säure erniedrigt. Marignac.

			Marignac.	C. Schultz.	
S^2O^6	160	89,89	90,29	89,75	90,28
H^2O	18	10,11	9,71	10,25	9,72
$H^2.O^2.S^2O^5$	178	100,00	100,00	100,00	100,00

Flüssiges Schwefelsäureanhydrid mischt sich in jedem Verhältniß mit Vitriolöl; eine krystallisirte Verbindung mit einem größern Gehalt an Anhydrid als in der halbgewässerten Schwefelsäure ließ sich jedoch nicht erhalten. Eine Mischung von 2 At. SO^3 auf 1 At. $H^2.O^2.SO^2$ (10 Th. : 6 Th.) blieb selbst bei 0° und in Berührung mit einem Krystall von Dischwefelsäure flüssig. Aus einer Mischung von 10 Th. Anhydrid und 1 bis 2 Th. Vitriolöl scheidet sich allmählich β-Anhydrid aus. Um Krystalle von halbgewässerter Schwefelsäure geben zu können, muß die Mischung wenigstens 1 Th. Schwefelsäurehydrat auf 2 Th. wasserfreie Schwefelsäure enthalten. — Das β-Anhydrid löst sich außerordentlich langsam in Vitriolöl auf. C. Schultz (Ueb. d. wasserhalt. u. wasserfr. Salze d. Schwefels., Göttingen 1868, 34. — *Pogg.* 139, 480).

Zersetzt sich im Luftstrom schon bei gewöhnlicher Temperatur,

leichter noch beim Erwärmen, in wasserfreie Schwefelsäure und Vitriolöl. C. SCHULTZ.

Verbindungen. a. Mit einfach-gewässerter Schwefelsäure. — *α. Krystallisirte Verbindung.* Man leitet wasserfreie Säure in Vitriolöl bis zur Sättigung und preßt die sich abscheidenden Krystalle unter Abschluß von Feuchtigkeit zwischen porösen Porcellanplatten aus [vergl. oben]. JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* [3] 30, 343; *J. B.* 1850, 263). — Man erkältet rauchendes Vitriolöl auf — 10°, WACKENRODER (*Arch. Pharm.* [2] 87, 267; *J. B.* 1856, 292). — Bei der Destillation des rauchenden Vitriolöls geht nach der wasserfreien Schwefelsäure eine in größern, durchsichtigen, tafelförmigen Krystallen anschießende, leicht schmelzbare Verbindung von sehr viel wasserfreier Schwefelsäure mit sehr wenig Wasser über.

Dünne, durchsichtige Prismen, an der Luft rauchend, bei 26° schmelzend, JACQUELAIN, bei 10° schmelzend. WACKENRODER. Zusammensetzung: 85,65 Proc. SO^3, 14,35 Proc. H^2O, WACKENRODER, 85,59 Proc. SO^3, 14,41 Proc. H^2O, JACQUELAIN, berechnet für $3H^2O,4SO^3$ = $H.O.SO^2.O.SO^2.O.H$, $2H^2.O^2.SO^2$, 85,56 Proc. SO^3, 14,44 Proc. H^2O. — Beim Erkalten nach dem Schmelzen bilden sich daraus Krystalle von der Zusammensetzung = $6H^2O,7SO^3$, bei 10,75° schmelzend. WACKENRODER.

β. Nordhäuser, deutsches, rauchendes, braunes Vitriolöl. — Wird dargestellt durch anhaltendes Glühen des durch Erhitzen an der Luft vom Krystallwasser befreiten und in schwefels. Eisenoxyd verwandelten Eisenvitriols, oder des dischwefels. Natrons in irdenen Retorten in Galeerenöfen. Die irdenen, kühlgehaltenen Vorlagen enthalten, wofern der calcinirte Eisenvitriol völlig trocken ist, englisches Vitriolöl, weil sich sonst die Dämpfe der übergehenden wasserfreien Säure nicht gehörig verdichten würden. Dieselbe Flüssigkeit läßt sich auch erzeugen durch Vermischen der trocknen Schwefelsäure mit gemeinem Vitriolöl. — Hellbraun (von etwas organischer Materie), dickflüssig, wie Oel, nach THOMSON von 1,896 spec. Gew., nach BUSSY von 66 bis 68° B. Gefriert schon etwas über 0° unter Zusammenziehung zu wasserhellen Krystalltafeln. — Wenn es sehr reich ist an Anhydrid, so scheidet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur eine krystallische Masse von halbgewässerter Säure aus; sehr schwach rauchendes giebt mit Leichtigkeit bei etwa 0° Krystalle von einfach-gewässerter Säure. Stärkeres gefriert nicht leicht und bei einer Zusammensetzung von etwa 29 Proc. wasserfreier und 71 Proc. einfach-gewässerter Säure bleibt es bei — 20° noch flüssig. MARIGNAC. — Raucht an der Luft; kocht bei 40 bis 50°, BUSSY, und zerfällt dabei in sich entwickelnde, bisweilen gegen 25 Proc. betragende, trockne Säure und in zurückbleibendes gemeines Vitriolöl (mit der Entwicklung der erstern steigt der Siedpunct immer höher); wird auch durch Mischen mit wenig Wasser, was noch mit lebhafter Erhitzung verbunden ist, in gemeines verwandelt. Ist als eine Lösung von halbgewässerter Schwefelsäure oder von Anhydrid in gemeinem Vitriolöl zu betrachten. — Ist öfters mit schwefliger Säure, Selen, Erden, Eisenoxyd, schwefels. Natron und organischer Materie verunreinigt. Hält, wenn es durch Vorschlagen von englischem Vitriolöl in die Vorlagen erhalten wurde, dieselben Unreinigkeiten, wie dieses.

b. Mit Salzbasen. In den *dischwefels.*, *pyroschwefels.*, *Doppelschwefelsäuresalzen*, *wasserfreien sauren schwefels. Salzen* sind entweder beide Wasserstoffatome der Säure durch Metall vertreten oder nur eins. — *α.* Salze von der Zusammensetzung $M.O.SO^2.O.SO^2.O.M$. Nur die der Alkalien, des Baryts und des Silbers sind bekannt. Man erhält 1. die Alkalisalze durch Schmelzen der zweifach-schwefels. Alkalien bei schwacher Glühhitze bis zum ruhigen Fließen, BERZELIUS; schon unterhalb 300° beginnt die Zersetzung

und wird noch unterhalb 400° vollendet, C. SCHULTZ; — 2. durch Erhitzen von trocknem neutralem schwefels. Salz mit wasserfreier Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohr, C. SCHULTZ; bei gewöhnlichem Druck findet keine Vereinigung statt, H. ROSE, C. SCHULTZ; — 3. sämmtliche Salze (zum Theil jedoch gemischt mit übersaurem oder saurem schwefels. Salz) durch Lösen von neutralem schwefels. Salz in warmer rauchender Schwefelsäure und Krystallisation beim Erkalten oder (das Barytsalz) beim Erwärmen auf 150°. C. SCHULTZ. — Nach JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* 70, 312) erhält man pyroschwefels. Kali auch durch Lösen des neutralen schwefels. Salzes in überschüssiger mäßig verdünnter Schwefelsäure und Abdampfen, bis beim Erkalten die Flüssigkeit fast zur festen Masse erstarrt; C. SCHULTZ erhielt auf diese Weise nur saures schwefels. Kali. — β. Saures pyroschwefels. Kali, $K.O.SO^2.O.SO^2.O.H$, wird erhalten beim Abkühlen einer Lösung von pyroschwefels. Kali in warmer stark rauchender Schwefelsäure. C. SCHULTZ. — Die pyroschwefels. Salze sind in der Hitze sehr beständig; die Alkalisalze ertragen gelinde Glühhitze und zersetzen sich erst bei Rothgluth, auch das Barytsalz erst oberhalb 400°. in wasserfreie Schwefelsäure und neutrales schwefels. Salz; das saure pyroschwefels. Kali zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur im Luftstrom nicht und raucht nicht an der Luft. Durch wenig Wasser werden die Alkalisalze nicht leicht verändert; das Cäsiumsalz, BUNSEN u. KIRCHHOFF, und das Kalisalz, JACQUELAIN, krystallisiren aus einer zum Lösen in der Hitze grade hinreichenden Menge Wasser beim Erkalten unverändert; das Kalisalz wandelt sich jedoch an der Luft und selbst in Berührung mit Schwefelsäure, die wenig Wasser enthält, allmählich in saures schwefels. Kali um. JACQUELAIN. C. SCHULTZ erhielt aus wässriger Lösung immer nur letzteres. Die Salze der anderen Metalle werden leicht durch Wasser zersetzt, durch viel Wasser auch die Alkalisalze.

3. *Einfach-gewässerte Schwefelsäure.* $H^2SO^4 = H^2.O^2.SO^2$.

Schwefelsäure, Vitriolöl, Schwefelsäurehydrat, concentrirte Schwefelsäure, Vitriolsäure. Findet sich als wässrige Schwefelsäure in vulkanischen Quellen (z. B. in einer Quelle am Poramo de Ruiz 0,255 Proc. freie Säure, LEWY) und in durch solche gespeisten Gewässern (Rio-Vinagre am Puracé, BOUSSINGAULT), in den Speicheldrüsen einiger Mollusken, insbesondere (2,47 Proc. freie Säure) von *Dolium galea*, BÖDEKER u. TROSCHEL (*Berl. Akad. Ber.* 1854, 486; *J. B.* 1854, 689), DE LUCA u. PANCERI (*Bull. soc. chim.* [2] 9, 400; *J. B.* 1867, 820), außerdem in großer Menge in Verbindung mit Ammoniak, Kali, Natron, Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia, Thonerde, Uranoxydul und -Oxyd, Kobalt-, Zink-, Bleioxyd, Eisenoxydul und -Oxyd, Kupferoxyd im unorganischen und organischen Reiche.

Bildung. 1. Aus Schwefel. a. In gut ausgewaschenen Schwefelblumen, mehrere Wochen der Luft dargeboten, erzeugt sich allmählich etwas Schwefelsäure. JOHN (*Schw.* 14, 417), WAGENMANN (*Pogg.* 24, 601). — Schwefelmilch, die 18 Jahr trocken aufbewahrt gewesen war, zeigte sich völlig frei von Schwefelsäure. WACKENRODER (*Arch. Pharm.* [2] 26, 180). — b. Beim Erhitzen von Schwefel mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 200° und beim Einleiten von Schwefeldampf in Wasser. GEITNER. — c. Wenn ein mäßig starker elektrischer Strom durch destillirtes Wasser geht, während die Platinelektroden mit Schwefelstückchen in Berührung sind, so bildet sich am + Pol Schwefelsäure, am — Pol Schwefelwasserstoff. Bei nicht unmittelbarer Berührung mit dem Schwefel entstehen nur Sauerstoff und Wasserstoff. BECQUEREL

(*Compt. rend.* 56, 237; *J. B.* 1863, 116). — d. Durch wässriges Chlor, unterchlorige Säure, Salpetersäure, Salpetersalzsäure, durch ein Gemisch aus Salpetersäure und chlors. Kali, durch verschiedene Metallsalze. Schwefel scheidet, mit Bleidrath umwickelt, aus wässrigem salpeters. Bleioxyd Blei in Krystallen, mit Kupferdrath umwickelt aus salpeters. oder schwefels. Kupferoxyd Schwefelkupfer ab, Wicke (*Ann. Pharm.* 82, 146; *J. B.* 1852, 339); er fällt beim Kochen mit den Lösungen von Bleizucker, Kupferoxydsalzen, salpeters. Silber daraus Schwefelmetalle, aus letzterer schon in der Kälte. Parkmann (*Sill. Am. J.* [2] 33, 328; *J. B.* 1861, 126). — 2. Aus Trithionsäure beim Erhitzen, aus dieser und aus Pentathion- und Trithionsäure durch Einwirkung von Brom, Chlor, unterchloriger Säure u. s. w., diese letzteren bilden auch aus den Salzen dieser Säuren und aus unterschwefligs. Salzen freie Schwefelsäure neben schwefels. Salzen. — 3. Aus schwefliger Säure. a. Die feuchte gasförmige, wie die wässrige Säure werden durch Licht, Hitze, Elektricität in Schwefelsäure und Schwefel zersetzt (I, 2, 184 u. 186). — b. Die wässrige Säure oxydirt sich langsam an der Luft. Ein Gemenge von 2 Maß Schwefligsäuregas und 1 M. Sauerstoff, welches trocken unverändert bleibt, verdichtet sich bei Gegenwart von Wasser allmählich, in Berührung mit glühendem Platin sehr schnell, zu Schwefelsäure. Phillips. Leitet man das feuchte Gemenge von Schwefligsäuregas und Sauerstoff oder Luft durch eine schwach glühende Röhre, welche Platinschwamm oder Platindrath hält, so verdichtet sich fast sämmtliche schweflige Säure zu Vitriolöl. Phillips; Magnus. Lufttrockner Platinmohr verwandelt das Gemenge in rauchendes Vitriolöl. Döbereiner (*Pogg.* 24, 609). — Beim Ueberleiten durch eine dunkel glühende, Glasstücke haltende Röhre bildet sich wenig, durch eine leere Röhre noch weniger Schwefelsäure. Magnus (*Pogg.* 24, 610). Schweflige Säure, Luft und Wasserdampf über dunkel rothglühenden thonigen Sand geleitet bilden etwas Vitriolöl. Blondeau (*Compt. rend.* 29, 405; *J. B.* 1849, 641); vgl. S. 191. Beim Durchleiten durch ein leeres glühendes Porcellanrohr bildete sich keine Schwefelsäure. Mahla. — c. Ist die schweflige Säure mit Sauerstoff oder Luft, Stickoxydgas und Wasserdampf gemengt, so verwandelt sich das Stickoxydgas zuerst durch Aufnahme von Sauerstoff in salpetrige oder Untersalpetersäure und tritt ihn wieder an die schweflige Säure ab, die dadurch zu Schwefelsäure wird. Das Genauere über diesen Vorgang, auf welchem die Darstellung des englischen Vitriolöls beruht, s. bei Stickstoff und Schwefel. — d. Durch Wasserstoffhyperoxyd, wässriges Jod, Brom, Chlor, unterchlorige Säure, Salpetersäure, durch mehrere Metallsalze, wie schwefels. Manganoxyd, salpeters. Quecksilberoxydul, Queksilberoxydsalze, Goldchlorid. — 4. Aus Unterschwefelsäure durch Erhitzen für sich oder mit den unter 3 d. angeführten oxydirenden Agentien. — 5. Aus Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff. S. diese. — S. ferner schwefels. Salze.

Darstellung. Wird im Großen als *englisches* oder *weißes Vitriolöl* dargestellt, indem man in geräumigen, aus Bleiplatten zusammengesetzten Behältern, den Bleikammern, Luft, Salpetersäure (oder statt derselben Untersalpetersäure, salpetrige Säure oder Stickoxyd) und Wasserdampf auf die durch Verbrennen von Schwefel oder Schwefelkies erzeugte schweflige Säure einwirken läßt. Man regelt den Zutritt des Wasserdampfes, so daß eine wässrige Säure von etwa 1,55 spec. Gew. entsteht; diese wird zuerst in Bleipfannen bis zu ungefähr 1,7 spec. Gew. abgedampft, dann in Gefäßen von Glas oder Platin bis zu dem Punct concentrirt, daß, nachdem das loser gebundene Wasser nebst Salpetersäure übergegangen ist, das Vitriolöl in weißen Nebeln zu verdampfen beginnt und das spec. Gew. etwa 1,84 beträgt.

— Statt durch Stickoxyd die Uebertragung des atmosphärischen Sauerstoffs auf die schweflige Säure zu vermitteln, kann man das durch Verbrennen des Schwefels erzeugte schwefligs. Gas, mit Luft gemengt, durch ein mit Platindrath oder Platinschwamm gefülltes, stark glühendes Porcellan- oder Platin-Rohr leiten (S. 198), Per. Phillips (*Pogg.* 24, 610); dies ist jedoch, da das Platin bald durch darauf abgesetzten Staub unwirksam wird, nicht technisch ausführbar.

Das englische Vitriolöl kann enthalten: Ueberschüssiges Wasser (wodurch es specifisch leichter wird), schweflige Säure, Selen, Salzsäure (von unreinem Salpeter), Flußsäure (Nicklès), Stickoxyd, salpetrige Säure, Salpetersäure, Natron, Kali [vom Salpeter, zuerst von Göttling, *Taschenb.* 1782, 119, bemerkt]; Bleioxyd (von den Bleigefäßen herrührend, sich beim Verdünnen mit Wasser als schwefelsaures Bleioxyd, als weißes Pulver, abscheidend); und endlich, von zufälligen Verunreinigungen des Schwefels oder der angewandten Kiese herrührend: Kalk, Bittererde, Titan (Pfaff, *Schw.* 18, 283), Arsen, Zink- und Zinn-Oxyd (Berzelius, *Schw.* 23, 313; *Pogg.* 33. 24); Eisenoxyd (im Vitriolöl als schwefels. Eisenoxyd einen weißen Bodensatz bildend, der beim Verdünnen mit Wasser verschwindet); Kupferoxyd (Berzelius und Trommsdorff, *N. Tr.* 3, 2, 64 u. 4, 1, 130), und Quecksilber (Berzelius, *Schw.* 23, 313). Viele dieser Materien sind nicht im Vitriolöl gelöst, sondern bilden darin nur einen Bodensatz. Zufällig hinzugekommene organische Materie ertheilt dem Vitriolöl eine braune Farbe, die beim Kochen verschwindet.

Salzsäure. Mullen (*Quart. J. of Sc.* 22, 231 u. *N. Quart. J. of Sc.* 2, 258), so wie Johnston (*N. Quart. J. of Sc.* 3, 154), fanden, daß chlorfreier Braunstein oder Mennige beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure Chlor entwickelten. Kane (*N. Quart. J.* 4, 286) wies nach, daß das Vitriolöl 0,03 bis 0,14 Proc. Salzsäure hielt, woraus sich Alles einfach erklärt. Vergl. die vermuthete Bildung von Wasserstoffhyperoxyd aus Schwefelsäure und Metallhyperoxyden (S. 55).

Die meistens vorhandene *Flußsäure*, kenntlich daran, daß eine Quarzplatte durch die Dämpfe angeätzt wird, entfernt man, indem man mit dem doppelten Maß Wasser verdünnt und etwa 15 Stunden lang unter Ersatz des verdunstenden Wassers gelinde erwärmt. Nicklès (*Compt. rend.* 45, 250; *J. B.* 1857, 119).

Den Gehalt des Vitriolöls an *Stickoxyd*, *salpetriger* oder *Salpeter-Säure* erkennt man am besten durch Zusatz von Eisenvitriol, der eine Purpurfarbe ertheilt, wenn auch die Stickstoffverbindung nur $^1/_{20000}$ beträgt. Desbassins (*J. Chim. med.* 11, 508). — Man übergieße das Vitriolöl behutsam mit einer $^1/_4$ so hohen Schicht von ziemlich gesättigter kalter Eisenvitriollösung. An der Berührungsfläche der zwei Schichten entsteht die rothe Färbung, welche, wenn sie nach längerer Zeit verschwindet, durch Bewegen wiederholt hervorgerufen werden kann. Wackenroder (*Ann. Pharm.* 18, 152). Man übergieße 50 Gramm Vitriolöl behutsam mit 0,5 Gr. Wasser, warte, bis die hierdurch eingetretene Erhitzung, welche die Farbe zerstören würde, verschwunden ist, füge dann 10 Tropfen Eisenvitriollösung hinzu, und mische langsam, so daß sich die Flüssigkeit nicht erhitzt. Auf diese Weise giebt noch 1 Th. Salpeter- oder salpetrige Säure, oder salpeters. Salz mit 333333 Vitriolöl gemischt, eine blaß rosenrothe und mit 500000 Vitriolöl (als Grenze) eine kaum merkliche Färbung. Jacquelain (*Compt. rend.* 14, 643). — Am zweckmäßigsten wendet man eine Lösung von verwittertem Eisenvitriol in rauchender Schwefelsäure an, von der man dem zu untersuchenden Vitriolöl $^1/_2$ Vol. zusetzt. A. Vogel (*Anal. Zeitschr.* 5, 230; *J. B.* 1866, 128). — Ein Selengehalt der Säure kann mit Eisenvitriollösung eine ganz ähnliche purpurrothe Färbung bewirken; die Flüssigkeit färbt sich dann aber bald, besonders beim Erwärmen oder Verdünnen durch ausgeschiedenes Selen roth. Wittstock (*Pogg.* 95, 483; *J. B.* 1855, 787). — Man erkennt die Oxyde des Stickstoffs und schweflige Säure, die, wenn letztere nicht überschüssig ist, gleichzeitig vorhanden sein können, indem man etwa 2 Pfund Vitriolöl in einer halb damit gefüllten Flasche anhaltend schüttelt und die in letzterer enthaltene Luft prüft mit Jodstärkepapier, welches durch schweflige Säure entfärbt, und mit Jodkaliumstärkepapier, welches durch Oxyde des Stickstoffs gebläut wird. Warington (*Chem. News* 17, 75; *J. B.* 1868, 152). — Das aus salpetersäurehaltigem Vitriolöl durch Eisenspäne entwickelte Gas bläut Guajaktinctur. Schiff (*Ann. Pharm.* 111, 372; *J. B.* 1859, 513).

Vitriolöl, welches Eisenvitriollösung röthet, löst beim Kochen Platin auf, giebt, mit Kochsalz destillirt, mit freiem Chlor vermischte Salzsäure und liefert mit Indig

keine blaue, sondern eine grünblaue Lösung. Es enthält also Salpetersäure oder wahrscheinlicher salpetrige Säure. E. Barruel (*J. Chim. med.* 12, 180). — Es hält salpetrige Säure; denn dem Vitriolöl beigemischte Salpetersäure geht bei der Destillation sogleich anfangs über, während die im Vitriolöl vorkommende Stickstoffverbindung innig gebunden ist. Auch entfärbt ein solches Vitriolöl schwefels. Manganoxyd, fällt aus Hydrothionwasser sogleich Schwefel und giebt, mit 2 Th. Wasser verdünnt, den Geruch der salpetrigen Säure. Wackenroder (*Ann. Pharm.* 18, 152). — Nicht Salpeter- oder salpetrige Säure kommt in der Regel im engl. Vitriolöl vor, sondern Stickoxyd. Destillirt man solches Vitriolöl, so gehen zuerst $^3/_8$ frei von Stickoxyd über, welche sich daher nicht mit Eisenvitriol röthen. Das Folgende hält immer mehr Stickoxyd, aber der Rückstand ist so reich daran, daß er beim Zusatz von Wasser reichlich Stickoxydgas entwickelt, und zwar, wenn die Luft abgehalten wurde, farbloses. Verdünnt man ein Stickoxyd haltendes Vitriolöl mit Wasser bis zu 1,2 spec. Gew., so verliert es beim Einkochen bis zur Stärke des Vitriolöls alles Stickoxyd. Daher müßte auch die verdünnte Säure beim Einkochen das etwa darin enthaltene Stickoxyd verlieren; aber theils wird sie fortwährend in die Platinretorte gelassen, welche bereits concentrirtere Schwefelsäure hält, theils wird oft hinterher zum Vitriolöl etwas Salpetersäure gefügt, um braunfärbende organische Stoffe zu zerstören. A. Rose (*Pogg.* 50, 161).

Salpetersäure im Vitriolöl läßt sich von der salpetrigen Säure und vom Stickoxyd durch Folgendes unterscheiden: Solches Vitriolöl mit Wasser und Salzsäure versetzt, löst beim Kochen Goldblättchen auf; es zerstört, mit Wasser verdünnt, beim Kochen die blaue Farbe der Indiglösung. Jacquelain. Es läßt bei der Destillation zuerst die Salpetersäure übergehen, hierauf folgt reines Vitriolöl, und zuletzt solches, welches Stickoxyd (oder salpetrige Säure) aufgelöst enthalten kann. Wackenroder, A. Rose.

Um das Vitriolöl von den Oxyden des Stickstoffs zu befreien, erhitzt E. Barruel 21 Th. desselben mit 1 Th. Schwefel bei 150 bis 200° einige Stunden, bis die sich bräunende Flüssigkeit den Geruch nach schwefliger Säure entwickelt. Hierauf mischt Jacquelain, um die erzeugte schweflige Säure zu entfernen, das Vitriolöl mit Chlorwasser und kocht einige Minuten, bis die Salzsäure verjagt ist. — Wackenroder erhitzt es mit etwas Papier, oder besser Zucker, bis sich bei anfangendem Kochen die anfangs geschwärzte Flüssigkeit wieder entfärbt hat; Zusatz von wenig rauchendem Vitriolöl beschleunigt die Entfärbung. — Pelouze (*Ann. Chim. Phys.* 77, 52) erhitzt das Vitriolöl mit einer durch vorläufige Proben bestimmten, $^1/_{10}$ bis höchstens $^1/_2$ Procent betragenden Menge von schwefels. Ammoniak auf 160°, wobei sich das Ammoniak mit dem Stickoxyd oder der Salpetersäure in Wasser und Stickgas zersetzt; das Ammoniaksalz kann sogleich dem in der Bleipfanne abzudampfenden Sauerwasser beigefügt werden, womit auch das Zerfressen der Platinretorte hinwegfällt. — Hayes (*Sill. Am. J.* [2] 6, 113; *J. B.* 1847 u. 1848, 371) erhitzt die verdünnte Säure mit etwas Salpeter, dann mit schwefels. Ammoniak, dampft ein bis zum spec. Gew. 1,78, läßt durch Abkühlen krystallisiren und reinigt weiter durch Umkrystallisiren. — Kemp (*Zeitschr. Pharm.* 1850, 9, 39; *J. B.* 1850, 263) leitet durch die heiße Mischung von 3 Maß Vitriolöl und 1 Maß Wasser schweflige Säure, oder mischt 3 Maß Vitriolöl und 1 M. wässrige schweflige Säure und erhitzt. — A. Rose erhitzt das mit der doppelten Menge Wasser verdünnte Vitriolöl in einer Retorte, bis Schwefelsäure überzugehen beginnt.

Arsen ist wohl stets vorhanden, meistens in ziemlich bedeutender Menge, so daß das verdünnte Vitriolöl sogleich mit Schwefelwasserstoff einen Niederschlag von Schwefelarsen giebt. Am sichersten erkennt man es, namentlich, wenn seine Menge sehr klein ist, durch den Marsh'schen Apparat, oder auch durch Uebersättigen des verdünnten Vitriolöls mit kohlens. Kali, Abfiltriren vom niedergefallenen schwefels. Kali, Waschen desselben mit wenig Wasser, Abdampfen, Uebersättigen mit Salzsäure und Durchleiten von Schwefelwasserstoffgas. Dulk. — Das Arsen ist entweder als arsenige oder als Arsensäure vorhanden, je nachdem bei der Fabrikation schweflige Säure im Ueberschuß angewandt ist oder nicht. Wenn das Vitriolöl Oxyde des Stickstoffs enthält, so enthält es nur Arsensäure und kann dann, da diese nicht flüchtig ist, ohne weiteres destillirt werden unter Zusatz von einigen Tausendsteln schwefels. Ammoniak, welches die Oxyde des Stickstoffs zerstört, ohne die Arsensäure zu reduciren. Im andern Falle kocht man vorher mit etwas Salpetersäure. Bussy u. Buignet

(*J. Pharm.* [3] 144, 177; *J. B.* 1863, 151). Blondlot (*Compt. rend.* 58, 769; *J. B.* 1863, 152. — *J. Pharm.* [3] 46, 252; *J. B.* 1864, 144) hält es für möglich, daß das Ammoniak etwas Arsensäure reducire, was indessen Bussy u. Buignet (*J. Pharm.* [3] 45, 465 u. 46, 257; *J. B.* 1864, 144) bestreiten; Er zieht es vor mit Kupferstreifen zu erhitzen, bis das Vitriolöl Indiglösung nicht mehr entfärbt, und die vom Niederschlage abgegossene Flüssigkeit mit 0,8 bis 0,1 Proc. Manganhyperoxyd zu destilliren. — Maxwell Lyte (*Chem. News* 9, 98; *J. B.* 1864, 145) zerstört die Oxyde des Stickstoffs durch Erhitzen mit 0,25 bis 0,5 Proc. Oxalsäure, setzt, um das Arsen zu oxydiren, gepulvertes oder in Vitriolöl gelöstes saures chroms. Kali bis zur gelben Färbung der Flüssigkeit hinzu und destillirt. — Dupasquier (*J. Pharm.* [3] 9, 415) verdünnt auf 1,6 spec. Gew. (50° Baumé) fügt Schwefelbarium hinzu, filtrirt durch Asbest und kocht ein. Es soll dies wirksamer sein, als die ältere Methode der Behandlung mit Schwefelwasserstoff. — Löwe (*Frankf. phys. Ver. Jahresb.* 1852 u. 1853, 41; *J. B.* 1853, 324) zerstört die Stickstoffoxyde durch Eintragen kleiner Mengen Oxalsäure in das auf 110 erhitzte Vitriolöl und entfernt das Arsen durch Erhitzen mit allmählich zugesetzten kleinen Mengen Kochsalz, wobei es sich als Dreifach-Chlorarsen verflüchtigt. Buchner (*Ann. Pharm.* 94, 241; *J. B.* 1855, 309. — *Ann. Pharm.* 130, 249; *J. B.* 1863, 152) wandte statt dessen Salzsäure an, indem Er entweder wässrige Säure zusetzte und erhitzte oder, besser, durch das erhitzte Vitriolöl einen mäßigen Strom Salzsäuregas leitete. Da Buignet u. Bussy das Verfahren nicht ausreichend gefunden hatten, was Er für den Fall der Anwesenheit von Arsensäure bestätigte, so änderte Er es dahin ab, daß Er zuerst zur Reduction der Arsensäure mit Kohle kochte und dann mit Salzsäure behandelte oder beides gleichzeitig vornahm. Man erhält so ohne Destillation völlig arsenfreie Säure. Buchner. — Beim Einleiten von Salzsäuregas genügt Erhitzen auf 130 bis 140°, bei Anwendung von Kochsalz muß auf 180 bis 190° erhitzt werden, um die arsenige Säure auszutreiben. Tod (*N. Br. Arch.* 87, 269; *J. B.* 1856, 292). — Gräger (*Chem. Centr.* 1860, 224; *J. B.* 1860, 80) empfiehlt, statt dessen Chlorbarium anzuwenden.

Einen Gehalt an *Blei* erkennt man durch Zusatz von 1 bis 2 Tropfen Salzsäure zum Vitriolöl; es bilden sich sogleich weiße Wolken an der Berührungsstelle, beim Umschütteln weiße Trübung, die durch mehr Salzsäure oder beim Erhitzen wieder verschwindet. Hayes (*Sill. Am. J.* 17, 195); Löwenthal (*J. pr. Chem.* 60, 267; *J. B.* 1853, 680). Der Niederschlag besteht aus Chlorblei, Hayes, Bolley (*Ann. Pharm.* 91, 113; *J. B.* 1854, 738), wahrscheinlich aus schwefels. Blei, Wittstein (*Pharm. Vierteljahrsschr.* 3, 281; *J. B.* 1854, 733). — Ein größerer Bleigehalt giebt sich schon beim Verdünnen mit Wasser durch Abscheidung von schwefels. Blei zu erkennen. — In concentrirter Säure wird das Blei durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt. Dupasquier (*J. pr. Chem.* 31, 417).

Bloxam hält für das einzige Mittel, sich wirklich reine Schwefelsäure zu verschaffen, dieselbe aus reiner schwefliger Säure und reinem Stickoxyd, die entwickelt sind durch mäßiges Erwärmen von Salpeter, Eisenvitriol und Vitriolöl und Einwirkung von Schwefelsäure auf schwefligs. Natron bei niederer Temperatur, und Luft und Wasser in Glasgefäßen darzustellen. Durch Erhitzen mit Kochsalz, durch Destilliren mit chroms. Kali oder durch theilweise Elektrolyse gereinigte Säure zeigte bei der auf elektrolytischem Wege angestellten Marsh'schen Probe stets noch Spuren von Arsen. Nach Tompson (*Pharm. J. Trans.* 8, 523; *J. B.* 1849, 229) soll man Gyps mit Oxalsäure zersetzen und das Filtrat eindampfen.

Rectificirtes, destillirtes oder *gereinigtes Vitriolöl.* Wird durch Destillation des rauchenden oder englischen Vitriolöls in Glasretorten oder Destillirgefäßen von Platin gewonnen. — Das rauchende Vitriolöl eignet sich hierzu am besten. Nachdem die wasserfreie, dann die fast wasserfreie Schwefelsäure nebst dem Selen übergegangen ist, erhält man bei gewechselter Vorlage reines Vitriolöl. — Um reine Säure zu erhalten, muß man das rohe Vitriolöl in oben angegebener Weise von den flüchtigen Verunreinigungen befreien. — Wegen der zur Destillation nöthigen hohen Temperatur zerspringen leicht Retortenhals und Vorlage. — Man nehme nur 2 bis 4 Pfund Vitriolöl auf einmal in Arbeit. Die Retorte befindet sich entweder im Sandbade, welches ringsum mit Feuer umgeben werden kann, oder wird dem freien Kohlenfeuer dargeboten, jedoch tief in den Windofen eingesenkt, damit sie nicht blos von unten erhitzt wird. Die Erhitzung wird gleichförmig in dem

Maße unterhalten, daß ein fortwährendes gelindes Kochen statt findet. Der Retortenhals reicht entweder bis in die Mitte der Vorlage, damit die herabfallenden heißen Tropfen sich sogleich dem schon vorhandenen Destillat beimischen; oder wenn sie blos in den Hals der Vorlage reicht, bringt man in diesen ein langes Platinblech, so daß die vom Retortenhals herabtröpfelnde Säure auf dem Bleche bis in die Vorlage fließt. — Man destillirt nicht bis zur Trockne, sondern bis ungefähr ³/₄ übergegangen sind. — Im Verhältniß, als die Menge der Säure in der Retorte abnimmt, scheidet sich beim englischen Vitriolöl das darin gelöst gewesene schwefels. Bleioxyd aus, und veranlaßt ein gefährliches stoßweises Kochen; die Säure entwickelt, so oft sich überschüssige Wärme in ihr angehäuft hat, nach längerer Ruhe plötzlich eine solche Masse von Dampf, daß sie nicht nur unter heftiger Erschütterung in die Vorlage übergeführt wird, und diese durch ihre Hitze sprengt; sondern bisweilen wird sogar durch die Elasticität des Dampfes der obere Theil der Retorte zersprengt und die Säure herumgeschleudert. Platindrath oder Schnitzel von Platinblech in der Retorte bewirken ruhigeres Kochen. GAY-LUSSAC. — Rauchendes Vitriolöl liefert bei Gegenwart von Platindrath mehr wasserfreie Säure. OSANN (*Chem. Centr.* 1858, 941; *J. B.* 1858, 58). — Platindrath hilft nur für einige Zeit; man muß daher vorzugsweise die Seiten, nicht den Boden der Retorte erhitzen. BERZELIUS (*Lehrb.* 2, 16). Man erreicht dieses am besten, indem man die beschlagene Retorte auf eine thönerne Unterlage (Tiegeldeckel) auf den Rost des Ofens setzt und sie mit Kohlen umgiebt, bei Anwendung eines Sandbades kann man entweder dies nur von der Seite heizen, DUFLOS, oder seinen Boden mit einer Lage eines schlechten Wärmeleiters, wie Asche, bedecken und die Retorte mit Sand umschütten, NEESE (*Arch. Pharm.* [2] 95, 267), oder einen eisernen Ring auf den Boden des Sandbades stellen, der die Retorte trägt und letztere vollständig, auch, mit Hülfe eines geeignet ausgeschnittenen Blechrohrs, an der oberen Seite, mit Eisenfeilspänen umgeben. A. MÜLLER (*J. pr. Chem.* 80, 120).

Durch Abdampfen oder durch Destillation erhält man nicht das reine Hydrat, sondern eine etwas verdünntere Säure mit etwa 99 Proc. reinem Säurehydrat. BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* [3] 24, 337; *J. B.* 1847 u. 1848, 371). Dieselbe Mischung bleibt auch bei der Destillation rauchenden Vitriolöls zurück. MARIGNAC; vergl. unten. — Reines Hydrat erhält man entweder durch Zusatz einer grade hinreichenden Menge wasserfreier Säure zu gewöhnlichem Vitriolöl, oder indem man aus schwach rauchender Säure das überschüssige Anhydrid durch einen trocknen Luftstrom entfernt, C. SCHULTZ, oder durch Erkälten von Vitriolöl oder sehr schwach rauchender Säure unter 0°, wobei sich Krystalle abscheiden, die nach wiederholtem Umkrystallisiren reines Schwefelsäurehydrat sind. Da die durch Schmelzen der Krystalle entstehende Flüssigkeit oft weit unter ihrem Erstarrungspuncte flüssig bleibt, so muß man beim Umkrystallisiren, um das Erstarren zu befördern, das jedesmalige Schmelzen schon dann beenden, wenn noch einige ungeschmolzene Krystalle übrig sind. MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [3] 39, 184; *J. B.* 1853, 324).

Eigenschaften der einfach-gewässerten Schwefelsäure. Wasserhelle ölartige Flüssigkeit von 1,854 spec. Gew. bei 0°, 1,842 bei 12°, 1,834 bei 24° gegen Wasser von denselben Temperaturen. Erstarrt in niederer Temperatur zu Krystallen, die bei + 10,5° schmelzen; bleibt oft noch unterhalb 0° flüssig, selbst bei Schütteln, erstarrt aber sofort beim Einbringen einer kleinen Menge krystallisirter Säure unter Erhöhung der Temperatur auf 10,5°. Raucht bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft, beginnt aber beim Erwärmen auf 30 bis 40° zu rauchen. In höherer Temperatur nimmt die Bildung von Dämpfen wasserfreier Säure allmählich zu; bei 290° beginnt das Sieden; die Temperatur steigt aber rasch weiter bis die Entwicklung von Dämpfen wasserfreier Säure aufgehört hat (vgl. unten), worauf der Rückstand den festen Siedepunct von 338° besitzt. MARIGNAC.

			MARIGNAC. Mittel.
SO^3	80	81,63	81,52
H^2O	18	18,37	18,48
$H^2.O^2.SO^2$	98	100,00	100,00

	Maß.	Spec. Gew.	H. DEVILLE u. TROOST. Bei 440°.	BINEAU.
Schwefeldampf	1	2,2113		
Sauerstoffgas	4	4,4226		
Wasserstoffgas	2	0,1385		
2 M. Schwefelsäureanhydrid- + 2 M. Wasserdampf . . .	4	6,7724		
	1	1,6931	1,74	2,155

[Ein Aequivalent Schwefelsäurehydrat = HO,SO^3 = 49.]

Vitriolöl, durch Abdampfen verdünnter Schwefelsäure oder durch Kochen rauchender oder einfach-gewässerter Säure dargestellt, ist nicht reine einfach-gewässerte Schwefelsäure, sondern enthält davon nur 97,86 bis 98,54 Proc. (ungefähr = $12H^2SO^4 + H^2O$), MARIGNAC, 98,45 Proc., PFAUNDLER u. PÖLT, 98,4 bis 98,8 Proc., ROSCOE (*Chem. Soc. Qu. J.* 13, 146, *J. B.* 1860, 64), 98,20 bis 98,99 Proc., DITTMAR. Es scheidet bei — 0,5° Krystalle einfach-gewässerter Säure aus, MARIGNAC, erstarrt bei 0°, bleibt aber in geschlossenen Röhren oft noch — 35 bis — 40° flüssig, beim Oeffnen der Röhre plötzlich erstarrend. JACQUELAIN. Gefriert bei — 25°, H. DAVY, in Thermometerkugeln bei — 38°, THOMSON. — Siedet bei 338°, MARIGNAC, bei 315 bis 317°, PFAUNDLER u. PÖLT, bei 327°, DALTON, bei 288°, H. DAVY, und geht unverändert über in farblosen Dämpfen, die an der Luft einen starken weißen Nebel erregen. — Wird die Destillation unter einem Druck von mehr als 1 Atmosphäre ausgeführt, so siedet die Säure ruhig; bei weniger als 1 Atm. Druck stößt sie heftig; leitet man dann aber einen Luftstrom, selbst einen sehr schwachen, hindurch, so findet regelmäßiges Sieden statt. DITTMAR. Verdunstet bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft. BELLANI. Geruchlos, nicht rauchend; wirkt sehr zerstörend auf organische Stoffe und wird durch sie gebräunt.

Zersetzungen. 1. Beim Verdampfen zerfällt die einfach-gewässerte Schwefelsäure in Dampf von wasserfreier Säure und Wasser (vergl. Dampfdichte), welche sich bei der Verdichtung wieder zu Hydrat vereinigen. — Der gemischte Dampf von Schwefelsäureanhydrid und Wasser, welcher durch Verdampfen der einfach-gewässerten Schwefelsäure entsteht, läßt sich in Folge der ungleichen Diffusionsgeschwindigkeit beider Dämpfe durch Diffusion großentheils in seine Bestandtheile zerlegen. Eine Mischung von 95 Th. Monohydrat und 5 Th. Wasser gab bei einstündiger Diffusion bei 520° in einem Luftstrom, welcher durch einen über den Kolben mit Schwefelsäuredampf gestülpten tubulirten Kolben geleitet wurde, einen Rückstand von 60 Proc. Monohydrat und 40 Proc. Anhydrid, eine Mischung von 99 Th. Monohydrat und 1 Th. Wasser nach kürzerer Diffusion bei 445° einen Rückstand von 75 Proc. Hydrat und 25 Proc. Anhydrid. Beide Rückstände waren etwas krystallisch und rauchten an der Luft. WANKLYN u. ROBINSON (*Lond. R. Soc. Proc.* 12, 507; *J. B.* 1863, 38). — Auch weit unterhalb des Siedepunctes findet in der flüssigen Säure schon Dissociation statt. Die einfach-gewässerte Säure giebt schon bei 30 bis 40° Dämpfe von wasserfreier Säure aus und nimmt beim Sieden oder bei dauerndem Erhitzen auf eine dem Siedepuncte nahe Temperatur die oben bei Vitriolöl angeführte Zusammensetzung an. MARIGNAC. — Eine durch Zusatz wasserfreier Säure auf den Gehalt von 99,5 Proc. des ersten Hydrats, H^2SO^4, gebrachte Säure hinterließ bei der Destillation unter Drucken,

die von 0,03 bis 2,14 Meter wechselten, Rückstände, deren Gehalt an Monohydrat von 98,20 Proc. (bei höherem Druck) bis 98,99 Proc. (bei niederem Druck) betrug. Die ursprüngliche Säure verhielt sich also fast wie ein Gemisch eines stabilen Hydrats, $12H^2.O^2.SO^3 + H^2O$, mit wasserfreier Säure. Ein solches Hydrat ist aber dennoch nicht als bestimmte Verbindung anzunehmen; es ist wahrscheinlich, daß auch in flüssiger Schwefelsäure selbst bei niederer Temperatur eine Anzahl Moleküle bereits den einer oberhalb der Dissociationstemperatur liegenden Temperatur entsprechenden Bewegungszustand angenommen haben und zwar um so mehr Moleküle, je höher die Temperatur. Die freien Moleküle H^2O und SO^3, die sich inmitten einer aus Molekülen von H^2SO^4 bestehenden Masse befinden, vereinigen sich dann wahrscheinlich mit solchen verhältnißmäßig kalten Molekülen und bilden H^2SO^4,xH^2O und H^2SO^4,xSO^3, und wenn die letzteren weniger beständig sind als die ersteren, so muß im Dampfe die wasserfreie Säure vorherrschen, um so mehr, je höher die Temperatur, also je höher der Druck ist. DITTMAR (*Chem. Soc. J.* [2] 7, 446). — Die Dissociation des flüssigen Schwefelsäurehydrats ist der Temperatur proportional. Leitet man durch verschiedene Schwefelsäurehydrate bei constanter Temperatur einen trocknen Luftstrom, bis die Zusammensetzung des Rückstandes sich nicht mehr ändert, so ist bei der angewandten Temperatur t dessen Procentgehalt an Monohydrat = 100 — 0,005 t, beim Siedepuncte 315 bis 317° also = 98,42 Proc. (gefunden 98,45 Proc.). Dies stimmt auch mit DITTMAR's Versuchen des Siedens unter verschiedenem Druck nahe überein, wenn man die Siedepuncte nach dem angewandten Druck berechnet (210 bis 382°), nur daß Derselbe im Mittel 0,2 Proc. mehr Hydrat fand. PFAUNDLER u. PÖLT (*Zeitschr. Chem.* 13, 66). — Wird engl. Vitriolöl von 1,8435 spec. Gew. in einer Retorte mehrere Tage in einer Temperatur erhalten, die nicht ganz bis zum Siedpunct steigt, so geht zuerst verdünntere Säure über, die am zweiten Tage 1,43 spec. Gew. zeigt, dann am dritten eine rauchende, beim Erkalten krystallisirende Säure (S. 19.) und der Rückstand, welcher 1,85 spec. Gew. zeigt, raucht. C. G. GMELIN (*Pogg.* 2, 419). Eine ähnliche Erfahrung machte auch JULIN (*N. Tr.* 3, 2, 538), und HESS (*Pogg.* 24, 652), bei welchem, als von 10 Pfd. Säure 6²/₃ übergegangen waren, im Retortenhals eine Säure von 13,73 Proc. Wassergehalt krystallisirte. — Diese Angaben fand MARIGNAC nicht bestätigt; Vitriolöl, von welchem durch achtstündiges Erhitzen bis nahe an den Siedepunct ¹/₃ abdestillirt war, bestand aus 98,38 Proc. Monohydrat und 1,62 Proc. Wasser. [Anhaltende Diffusion könnte indessen durch Scheidung der Dämpfe unter geeigneten Umständen wohl ähnliche Wirkungen hervorbringen.] —
2. Die Dämpfe des Vitriolöls, durch eine weißglühende enge Porzellanröhre getrieben, zersetzen sich zum Theil in 2 Maß schweflige Säure auf 1 Maß Sauerstoffgas. GAY-LUSSAC. S. auch DEVILLE u. DEBRAY I, 2, 6. — Nach REDWOOD (*Pharm. J. Trans.* [2] 5, 601; *J. B.* 1864, 144) bildet sich schon bei der Destillation in einer Platinretorte etwas schweflige Säure.

3. Durch den elektrischen Strom in Sauerstoffgas am + Pol und Schwefel und Wasserstoffgas am — Pol. Bei 0° elektrolysirtes Schwefelsäurehydrat giebt anfangs nur Sauerstoff und Wasserstoff, erst später, bei Temperaturerhöhung, auch Schwefel. GEUTHER (*Ann. Pharm.* 109, 129; *J. B.* 1859, 82). —
4. Vitriolöldampf, mit Wasserstoffgas durch eine glühende Röhre getrieben, bildet Wasser und entweder schweflige Säure, oder Schwefel, oder Schwefelwasserstoff, je nach dem Verhältnisse des Wasserstoffgases. FOURCROY, THÉNARD. — 5. Kohle zersetzt das Vitriolöl bei 100 bis 150° in kohlens. und schwefligs. Gas; in der Glühhitze in Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasserstoff und Schwefel. — 6. Phosphor, in einem geräumigen Glaskolben mit Vitriolöl bis zum Sieden erhitzt, entzündet sich im Vitriolöldampf, dessen Schwefel abscheidend. — Amorpher Phosphor wirkt nach PELOUZE in der Kälte nicht ein, giebt aber beim Erhitzen Phosphorsäure und schweflige Säure. — Phosphor, mit Vitriolöl im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erhitzt, bildet wasserfreie schweflige Säure, die auf dem Vitriolöl schwimmt, und phosphorige Säure. $3H^2SO^4 + 2P = 2H^3PO^3 + 3SO^2$. OPPENHEIM (*Bull.*

soc. chim. [2] 1, 163; *J. B.* 1864, 139). — Phosphorwasserstoffgas zersetzt bei gewöhnlicher Temperatur das Vitriolöl langsam in Phosphorsäure, schweflige Säure und Schwefel. H. ROSE (*Pogg.* 24, 139). — 7. Beim Destilliren von Schwefel mit Vitriolöl geht schweflige Säure über nebst Schwefelsäure, die durch Schwefel getrübt ist. F. C. VOGEL. — Die Zersetzung durch Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff s. bei diesen. — 8. Phosphorchlorid bildet mit Vitriolöl Phosphoroxychlorid und wasserfreie Schwefelsäure. GERHARDT u. CHIOZZA (*Compt. rend.* 36, 1050; *J. B.* 1853, 393). — Es bildet zuerst Chlorwasserstoff-Schwefelsäure, $HClSO^3$, dann Schwefelsäurechlorid, SO^2Cl^2, neben Phosphoroxychlorid und einer über 145° siedenden Verbindung, vielleicht PO^2Cl. WILLIAMSON (*Lond. R. Soc. Proc.* 7, 11; *J. B.* 1864, 307). — 9. Kalium und Natrium entwickeln in der Kälte aus ihm nur Wasserstoffgas; Eisen und Zink entwickeln nur anfangs Wasserstoffgas, später, beim Erwärmen, schweflige Säure; Arsenik, Tellur, Antimon, Wismuth, Zinn, Blei, Kupfer, Quecksilber, Silber und mehrere andere Metalle wirken in der Kälte nicht sogleich, und entwickeln in der Hitze nur schweflige Säure. In allen diesen Fällen bildet sich ein schwefels. Metalloxyd, indem der Theil der Schwefelsäure, der nicht zersetzt wurde, mit der Salzbasis in Verbindung tritt, welche das Metall mit dem Sauerstoff des einen Theils der Schwefelsäure erzeugte. Löst man Zink in verdünnter Schwefelsäure und gießt, wenn sich die Flüssigkeit auf ungefähr 90° erhitzt hat, Vitriolöl hinzu, so daß es sich zu unterst lagert, so entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas. Denn in der hohen Temperatur giebt das Vitriolöl mit dem Zink schweflige Säure und diese zersetzt sich dann mit dem Zink weiter in Schwefelwasserstoff (I, 2, 187). FORDOS u. GÉLIS (*J. Pharm.* 27, 730). Einige Metalle, wie Wolfram, Gold, Platin, Rhodium und Iridium, wirken bei keiner Temperatur ein. — 10. Beim Erhitzen von Vitriolöl mit einer feuerbeständigen Salzbasis, z. B. mit Kalk, bleibt trocknes schwefels. Salz, während das Wasser des Vitriolöls entweicht.

Verbindungen der einfach-gewässerten Schwefelsäure. — a. Mit Wasser. *α. Doppelt-gewässerte Schwefelsäure.* $(H^2O)^2,SO^3{=}H^2.O^2.SO^2,H^2O$. Auch *Eisöl* genannt. Krystallisirt in der Kälte aus mit etwas Wasser versetztem Vitriolöl, WACKENRODER (*N. Br. Arch.* 58, 13; *J. B.* 1849, 249), MARIGNAC. Aus [etwas wässrigem?] Vitriolöl schieden sich in der Kälte Krystalle dieser Verbindung mit anhängendem Monohydrat aus, die beim Schmelzen eine Flüssigkeit von 1,788 spec. Gew. bei 17°,5 mit 72,1 Proc. wasserfreier Säure gaben. POHL (*Wien. Akad. Ber.* 12, 89; *J. B.* 1854, 307). — Enthält 69 Proc. wasserfreie Säure und 31 Proc. Wasser. — Spec. Gew. = 1,780 CHAPTAL, 1,784 WACKENRODER, 1,7858 JACQUELAIN, 1,792 bei 0°, das der Krystalle bei 0° = 1,951 BINEAU. — Erstarrt bei +8°, bleibt aber in geschlossenen Röhren oft noch bei —35 bis 40° flüssig, JACQUELAIN, erstarrt bei 9° CHAPTAL, über 7°,5 DALTON, bei 4° WACKENRODER. — Schmelzpunct der Krystalle = 8°,5 MARIGNAC, = 8° WACKENRODER. Wasserhelle große 6-seitige Säulen mit 6 Flächen zugespitzt. Die Verbindung verliert zwischen 205 und 210° ihr zweites Atom Wasser, jedoch unter gleichzeitiger Verflüchtigung von etwas Schwefelsäure, und läßt Vitriolöl. GRAHAM. Das eine Atom Wasser betrachtet GRAHAM als basisches, das andere, loser gebundene, als salinisches.

β. Dreifach-gewässerte Schwefelsäure. $H^2.O^2.SO^2,2H^2O$. Nach URE findet bei der Verbindung von 40 Th. (1 At.) trockner Schwefelsäure mit 27 Th. (3 At.) Wasser (wobei also Schwefelsäure und Wasser gleichviel

Sauerstoff enthalten) die größte Verdichtung statt. Wenn 49 Th. Vitriolöl und 18 Th. Wasser vor dem Mischen den Raum von 100 Maß einnehmen, so betragen sie nach der Mischung nur noch 92,14 Maße. Ure. Die größte Verdichtung entspricht nicht einer bestimmten atomistischen Verbindung, sondern einer Säure mit 75,5 Proc. Anhydrid. Bineau. — E. Bourgoin (*Bull. soc. chim.* [2] 12, 433) schließt aus den Erscheinungen bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure, daß die am positiven Pol sich concentrirende und der Zersetzung unterliegende Säure die Zusammensetzung $H^2.O^2.SO^2,2H^2O$ habe, und daß in verdünnterer Säure immer dieses Hydrat in Lösung enthalten sei. Das spec. Gew. dieses Gemisches ist 1,6321 Graham, 1,6746 Jacquelain, 1,665 bei 0° Bineau. Zwischen 193 und 199° verliert es 1 At. Wasser, frei von Säure, und wird genau zu $H^2.O^2.SO^2,H^2O$. Graham. Es siedet zwischen 163 und 170°. Liebig.

γ. Verdünnte Schwefelsäure. Vitriolspiritus bei dem Verhältnisse von 1 Th. Vitriolöl auf 3 bis 5 Th. Wasser. — Die Schwefelsäure läßt sich in allen Verhältnissen mit Wasser verdünnen; in ganz feuchter Luft zieht das Vitriolöl nach Gay-Lussac 15-mal sein Gewicht Wasser an.

Die Verbindung des Vitriolöls mit Wasser erfolgt unter starker Wärmeentwicklung, aber die des Vitriolöls und besonders die von *α* und *β* [illegible] Schnee unter starker Erkältung. — Gießt man Vitriolöl rasch nach einander in Wasser, ohne umzurühren, so zeigt sich bisweilen Phosphorescenz, einige Secunden dauernd. Göbel (*Schw.* 58, 488). 4 Th. Vitriolöl erhitzen sich mit 1 Th. Wasser von 0° auf 100°. Berzelius. — 1 Th. Vitriolöl giebt mit 1 Th. Schnee Wärme, [illegible] 5/4 keine Temperaturveränderung und mit noch mehr Schnee starke Kälte. Ricard. Die 2- und 3-fach gewässerte Schwefelsäure löst den Schnee unter starker Erkältung. Mit der Verdünnung verliert die Säure ihre zerstörende Gewalt auf organische Körper. — Die verdünnte Schwefelsäure verliert durch Erhitzen so viel Wasser, daß sie zu Vitriolöl wird, welches aber dann bei weiterem Erhitzen als Ganzes verdampft. — Die Verbindung von 1 At. trockner Schwefelsäure mit 4 At. Wasser siedet zwischen 136 und 141° und die mit 5 At. Wasser zwischen 118 und 122°. Liebig (*Pogg.* 31, 352). Erhält man verdünnte Schwefelsäure 40 Stunden lang bei 100° im Vacuum, so bleibt eine Verbindung von 40 Th. (1 At.) Schwefelsäure mit 27,228 (also etwas über 3 At.) Wasser. Beim Einkochen der verdünnten Säure entweicht anfangs reines Wasser, und erst, wenn sie nur noch 2 At. Wasser auf 1 wasserfreie Säure hält, mischt sich dem Wasserdampf Säuredampf bei. Graham.

Gehalt der wässrigen Schwefelsäure an Vitriolöl.

Vauquelin (*Ann. Chim.* 76, 260). Baumé's Aräometer.	Spec. Gew.	Vitriolöl-procente.	Darcet (*Ann. Chim. Phys.* 1, 198). Baumé's Aräometer.	Spec. Gew.	Vitriolöl-procente.
66°	1,842	100	66°	1,844	100
60	1,725	84,22	60	1,717	82,34
55	1,618	74,32	55	1,618	74,32
50	1,524	66,45	54	1,603	72,70
45	1,466	58,02	53	1,586	71,17
40	1,375	50,41	52	1,566	69,30
35	1,315	43,21	51	1,550	68,03
30	1,260	36,52	50	1,532	66,45
25	1,210	30,12	49	1,515	64,37
20	1,162	24,01	48	1,500	62,80
15	1,114	17,39	47	1,482	61,32
10	1,076	11,73	46	1,466	59,85
5	1,023	6,60	45	1,454	58,02

Gehalt der wässrigen Schwefelsäure

an trockner Säure. Dalton (*N. Syst.* 2, 210).			an trockner Säure und an Vitriolöl. Ure (*Schw.* 35, 444).					
	Procente.			Procente.			Procente.	
Spec. Gew.	Trockne Säure.	Sied-punct.	Spec. Gew.	Trockne Säure.	Vitriolöl.	Spec. Gew.	Trockne Säure.	Vitriolöl.
1,850	81	326°	1,8485	81,54	100	1,3884	40,77	50
1,849	80	318	1,8460	79,90	98	1,3697	39,14	48
1,848	79	310	1,8410	78,28	96	1,3530	37,51	46
1,847	78	301	1,8336	76,65	94	1,3345	35,88	44
1,845	77	293	1,8233	75,02	92	1,3165	34,25	42
1,842	76	285	1,8115	73,39	90	1,2999	32,61	40
1,838	75	277	1,7962	71,75	88	1,2826	30,98	38
1,833	74	268	1,7774	70,12	86	1,2654	29,35	36
1,827	73	260	1,7570	68,49	84	1,2490	27,75	34
1,819	72	253	1,7360	66,86	82	1,2334	26,09	32
1,810	71	245	1,7120	65,23	80	1,2184	24,46	30
1,801	70	238	1,6870	63,60	78	1,2032	22,83	28
1,791	69	230	1,6636	61,97	76	1,1876	21,20	26
1,780	68	224	1,6415	60,34	74	1,1706	19,57	24
1,769	67	217	1,6204	58,71	72	1,1549	17,94	22
1,757	66	210	1,5975	57,08	70	1,1410	16,31	20
1,744	65	205	1,5760	55,45	68	1,1246	14,68	18
1,730	64	200	1,5503	53,82	66	1,1090	13,05	16
1,715	63	195	1,5280	52,18	64	1,0953	11,41	14
1,699	62	190	1,5066	50,55	62	1,0809	9,78	12
1,684	61	186	1,4860	48,92	60	1,0682	8,15	10
1,670	60	182	1,4660	47,29	58	1,0544	6,52	8
1,650	58,6	177	1,4460	45,66	56	1,0405	4,89	6
1,520	50	143	1,4265	44,03	54	1,0268	3,26	4
1,408	40	127	1,4073	42,40	52	1,0140	1,63	2
1,300	30	115						
1,200	20	107						
1,100	10	103						

Gehalt der wässrigen Schwefelsäure an wasserfreier Säure und an Säurehydrat.

Bineau (*Ann. Chim. Phys.* [3] 26, 124; *Ann. Pharm.* 72, 227; *J. B.* 1849, 249).

Grade Baumé.	Spec. Gew.	Bei 0°. Procente.		Bei 15°. Procente.	
		Säurehydrat.	Wasserfreie Säure.	Säurehydrat.	Wasserfreie Säure.
5°	1,036	5,1	4,2	5,4	4,5
10	1,075	10,3	8,4	10,9	8,9
15	1,116	15,5	12.7	16,3	13,3
20	1,161	21,2	17,3	22,4	18,3
25	1,209	27,2	22,2	28,3	23,1
30	1,262	33,6	27,4	34,8	28,4
33	1,296	37,6	30,7	38,9	31,8
35	1,320	40,4	33,0	41,6	34,0
36	1,332	41,7	34,1	43,0	35,1
37	1,345	43,1	35,2	44,3	36,2
38	1,357	44,5	36,3	45,5	37,2
39	1,370	45,9	37,5	46,9	38,3
40	1,383	47,3	38,6	48,4	39,5
41	1,397	48,7	39,7	49,9	40,7
42	1,410	50,0	40,8	51,2	41,8
43	1,424	51,4	41,9	52,5	42,9
44	1,438	52,8	43,1	54,0	44,1
45	1,453	54,3	44,3	55,4	45,2
46	1,468	55,7	45,5	56,9	46,4
47	1,483	57,1	46,6	58,2	47,5
48	1,498	58,5	47,8	59,6	48,7
49	1,514	60,0	49,0	61,1	50,0
50	1,530	61,4	50,1	62,6	51,1
51	1,546	62,9	51,3	63,9	52,2
52	1,563	64,4	52,6	65,4	53,4
53	1,580	65,9	53,8	66,9	54,6
54	1,597	67,4	55,0	68,4	55,8
55	1,615	68,9	56,2	70,0	57,1
56	1,634	70.5	57,5	71,6	58,4
57	1,652	72,1	58,8	73,2	59,7
58	1,671	73,6	60,1	74,7	61,0
59	1,691	75,2	61,4	76,3	62,3
60	1,711	76,9	62,8	78,0	63,6
61	1,732	78,6	64,2	79,8	65,1
62	1,753	80,4	65,7	81,7	66,7
63	1,774	82,4	67,2	83,9	68,5
64	1,796	84,6	69,0	86,3	70,4
65	1,819	87,4	71,3	89,5	73,0
65,5	1,830	89,1	72,2	91,8	74,9
65,8	1,837	90,4	73,8	94,5	77,1
66	1,842	91,3	74,5	100,0	81,6
66,2	1,846	92.5	75,5		
66,4	1,852	95,0	77,5		
66,6	1,857	100,0	81,6		

Die bei einer Temperatur von t° gefundenen spec. Gewichte sind nach Bineau durch Multiplication mit $\frac{144{,}38}{144{,}38 - t}$ auf die Temperatur von 0° zu reduciren, oder man kann zur Correction folgende Tabelle benutzen:

Spec. Gew. der Säure bei 0°.	Abnahme des spec. Gew. bei einer Temperaturerhöhung von 10°.
1,04	0,002
1,07	0,003
1,10	0,004
1,15	0,005
1,20	0,006
1,30	0,007
1,45	0,008
1,70	0,009
1,85	0,0096

Tabelle von RICHTER (*Stöchiometrie* 2, 302), von DIZÉ (*J. Chim. méd.* 8, 100); von ANTHON (*J. pr. Chem.* 7, 70).

b. Mit Bor? — c. Mit Borsäure. — d. Mit Phosphorwasserstoff. — e. Mit Stickoxyd.

f. Mit den salzfähigen Grundlagen. *Schwefelsaure Salze, Vitriole, Sulphate.* Die Schwefelsäure hat gegen die meisten Salzbasen unter allen Säuren die größte Affinität, daher sie zur Abscheidung sehr vieler anderer Säuren von den Salzbasen angewendet wird. Vitriolöl vereinigt sich mit Baryt nur in der Hitze, dagegen die wasserfreie Säure und solche, die entweder weniger Wasser hält, als das Vitriolöl, oder mehr, rasch bei gewöhnlicher Temperatur. S. Barium. Der Dampf der wasserfreien Säure und des Vitriolöls wirkt auf Kalkspath kaum etwas zersetzend. S. Calcium. Das mit 6 Th. absolutem Weingeist gemischte Vitriolöl röthet nicht Lackmus und zersetzt kein trocknes kohlens. Salz, dagegen leicht die essigs. Salze. — Die Verbindung der Schwefelsäure mit den Salzbasen erfolgt unter bedeutender Wärmeentwicklung, und zum Theil unter Erglühen, wie bei Baryt und Magnesia. — Die schwefels. Salze sind, je nachdem in ihnen 1 oder 2 Wasserstoffatome der Säure durch Metall vertreten sind, *gesättigte, neutrale, einfach-saure, normale Salze*, $M^2.O^2.SO^2$, oder *halbgesättigte, zweifach-saure, saure schwefelsaure Salze,* $M.O.SO^2.O.H$. Außerdem existiren noch *übersaure* Salze, von ihrem Entdecker, C. SCHULTZ, nach dem Verhältniß der in ihnen noch vorhandenen typischen Wasserstoffatome zu der Anzahl der durch Metall vertretenen Wasserstoffatome dreifach-saure Salze genannt, so wie *intermediäre übersaure* Salze mit weniger Säure, welche als molekulare Verbindungen von Säurehydrat und halbgesättigten Salzen aufzufassen sind, und ebenso einige *basisch-schwefelsaure* Salze, entsprechende Verbindungen gesättigten Salzes mit Metalloxyd. Die wasserfreien sauren Salze, die durch Austritt von Wasser aus 2 Atomen sauren schwefels. Salzes entstehen, sind besser als Salze einer condensirten Schwefelsäure, der Pyroschwefelsäure oder Doppelschwefelsäure zu betrachten (I, 2, 196). — Die gesättigt-schwefels. Salze, $M^2.O^2.SO^2$, entstehen, außer durch directe Vereinigung der Säure mit den Salzbasen, auch noch in folgenden Weisen: 1. Aus Schwefel. a. Durch Oxydation an der Luft in Gegenwart starker Basen. Gepulverter Schwefel auf kalkigen Boden gestreut, verwandelt sich in schwefels. Kalk; 46 Tage nach der letzten Schwefelung eines Weinbergs war aller Schwefel umgewandelt; Bildung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelcalcium ließ sich nicht beobachten. MARÈS (*Compt. rend.* 69, 974). — b. Beim Erhitzen von Schwefel mit Wasser und Alkalien, Kalk, Magnesia, einigen Metallen auf 120 bis 200° unter starkem Druck entstehen Schwefelmetall und schwefels. Salz. Strontian und Baryt bilden bei gleicher Behandlung fast nur schwefligs. Salz. GEITNER. Eben so entsteht beim Zusammenschmelzen von Schwefel mit Alkalien in Glühhitze neben Schwefelmetall schwefels. Salz. — c. Durch Lösungen von

unterchlorigs. Salzen, von übermangans. Kali, durch letzteres bei Siedhitze, jedoch nur langsam und unvollständig, FORDOS u. GÉLIS (*J. Pharm.* [3] 36, 113; *J. B.* 1859, 610), durch Glühen mit jod-, überjod-, brom-, überbrom-, chlor-, überchlor-, salpetrig-, salpeter-, chromsauren Salzen. — 2. Aus schwefliger Säure. a. Sie vereinigt sich mit Bleihyperoxyd leicht zu schwefels. Salz, mit Manganhyperoxyd nur im feuchten Zustande, OVERBECK (*Arch. Pharm.* [2] 77, 2; *J. B.* 1854, 306); beim Erhitzen bildet auch trockn. Manganhyperoxyd, so wie Kupferoxyd schwefels. Salz. SCHIFF (*Ann. Pharm.* 117, 92; *J. B.* 1861, 119). — b. Kalium und Eisen bilden beim Erhitzen in schwefliger Säure theilweise schwefels. Salz. SCHIFF. — c. Wässrige schweflige Säure wird durch unterchlorigs., arsens., chroms., übermangans. und andere metallsaure Salze, durch viele metallische Hyperoxyde und leicht reducirbare Oxyde, wie Eisenoxyd, Kupferoxyd (nicht Kupferoxydul) oxydirt, so daß schwefels. Salze entstehen. — 3. Beim Glühen der S... sämmtlicher anderen Säuren des Schwefels oder bei starkem Erhitzen derselben mit Wasser unter hohem Druck, daher auch bei Einwirkung vieler Metalle auf wässrige schweflige Säure in hoher Temperatur und unter hohem Druck. — 4. Aus Schwefelwasserstoff. S. diesen, auch die übrigen Säuren des Schwefels. — Die halbgesättigt-schwefels. Salze, $MH.O^2.SO^2$, erhält man durch Zusammenschmelzen der neutralen Salze mit einer geeigneten Menge Schwefelsäurehydrat oder durch Lösen derselben in überschüssiger Schwefelsäure von bestimmter Concentration und Ausscheiden bei geeigneter Temperatur. C. SCHULTZ. In ähnlicher Weise werden auch die übersauren Salze von der Zusammensetzung $MH.O^2.SO^2,H^2.O^2.SO^2$ dargestellt; nur ist die anzuwendende Concentration in der Regel größer, meistens die des Säurehydrats, und die Temperatur eine niedere. C. SCHULTZ. — Saures schwefels. Kali [und wohl auch die entsprechenden Salze anderer Alkalien] erhält man auch beim Erkühlen der heißen Lösung des einfach-sauren Salzes in überschüssiger Salz-, Salpeter- oder Weinsäure. JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* 70, 317).

Die normalen Salze der Alkalien, der Magnesia, des Manganoxyduls und des Silberoxyds reagiren neutral; die übrigen röthen Lackmus. Die neutralen Salze werden in der Glühhitze bei flüchtiger Basis (Ammoniak) zersetzt; bei fixer Basis und großer Affinität sind sie feuerbeständig (Alkalien, Magnesia, Bleioxyd); bei geringerer Affinität entwickelt sich aus ihnen entweder, nachdem alles Wasser verjagt ist, ein Theil der trocknen Schwefelsäure in unzersetzter Gestalt, der andere als schweflige Säure und Sauerstoffgas (Antimonoxyd, Zinkoxyd, Kupferoxyd, Eisenoxyd); oder bei geringerer Affinität, welche die Verflüchtigung der Säure gestattet, ... Wasser ausgetrieben ist, Vitriolöl (Goldoxyd). Nur bei sehr hohen Temperaturen verlieren schwefels. Zink-, Kadmium-, Kobalt-, Nickel- und Kupfer-Oxyd die Antheile Säure. — In starker Weißgluth werden selbst die Salze der Alkalien und Erdalkalien zersetzt. Sie werden dabei zum größten Theil verflüchtigt; bei nicht vollständiger Verflüchtigung ist im Rückstand Alkali oder Erdalkali enthalten. BOUSSINGAULT (*Compt. rend.* ...; *J. B.* 1867, 141). — Schwefels. Strontian ist schon in geringerer Hitze im ... oder selbst über einer starken Gaslampe etwas flüchtig; im alkalisch re... Rückstand fand sich kein Schwefelstrontium. DARMSTADT (*Anal. Zeitschr.* ...; *J. B.* 1867, 152). — Ist die Salzbasis geneigt, mehr Sauerstoff aufzunehmen (Eisenoxydul), so entzieht sie diesen in der Hitze der Schwefelsäure

anlaßt dadurch die Entwicklung schwefliger Säure; umgekehrt verlieren die Oxyde der edlen Metalle ihren Sauerstoff und werden zu Metall. — Durch Glühen mit Kohle werden alle schwefels. Salze zersetzt. Hierbei zerfällt schwefels. Bittererde, und bei schwacher Hitze auch schwefels. Zinkoxyd in bleibendes Oxyd und in 2 Maß schweflige Säure auf 1 M. Kohlensäure ($2Mg.O^2.SO^2 + C = 2MgO + 2SO^2 + CO^2$); — schwefels. Wismuthoxyd, Quecksilberoxyd und Silberoxyd, und bei schwacher Hitze auch schwefels. Kupferoxyd zerfallen in Metall und in gleiche Maaße schweflige und Kohlensäure ($Ag^2.O^2.SO^2 + C = Ag + SO^2 + CO^2$); — schwefels. Bleioxyd und bei starker Hitze auch schwefels. Zink- oder Kupfer-Oxyd in bleibendes Schwefelmetall und Kohlensäure ($Pb.O^2.SO^2 + 2C = PbS + 2CO^2$); — schwefelsaures Manganoxydul in bleibendes Oxysulfuret und in 1 Maß schweflige Säure auf 3 M. Kohlensäure. GAY-LUSSAC. Auch die schwefels. fixen Alkalien zerfallen gleich dem schwefels. Bleioxyd, wenigstens in der Weißglühhitze, BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 22, 229), in Einfach-Schwefelmetall und in Kohlensäure, doch wird diese um so mehr durch Kohlenoxydgas verdrängt, mit je mehr Kohle das schwefels. Salz gemengt wurde. CLEMENT u. DESORMES (*Gilb.* 9, 422). In der Rothglühhitze dagegen bleibt ein Theil des Alkalis unzersetzt, um so mehr, je niedriger die Temperatur; und es entsteht ein Schwefelmetall, welches mehr als 1 At. Schwefel auf 1 At. Metall hält, sich daher in Wasser mit gelber Farbe löst. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 30, 24). — Die schwefels. Salze, auf Kohle mit kohlens. Natron vor dem Löthrohr geschmolzen, liefern eine Schwefelnatrium haltende Masse, welche, mit Wasser auf Silberblech gebracht, dieses sogleich schwärzt, und welche mit Säure Schwefelwasserstoff entwickelt. SMITHSON. — Sie geben auf der Kohle mit kohlens. Natron und Glas (oder Kieselerde) geschmolzen, ein in der Hitze farbloses oder dunkelbraunes, sich beim Erkalten gelb oder roth färbendes, und, wenn viel Schwefelnatrium gebildet wurde, undurchsichtig werdendes Glas. GAHN. Diese beiden Reactionen zeigen auch die Salze der andern Säuren des Schwefels. — Durch Glühen in einem Strom von Kohlenoxyd und Wasserdampf werden die schwefels. Alkalien und Erdalkalien unter Bildung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zersetzt, indem zuerst das Kohlenoxyd Schwefelmetall bildet, welches durch Wasser in freie Base und Schwefelwasserstoff zersetzt wird. JACQUEMIN (*Compt. rend.* 46, 1164; *J. B.* 1858, 86). — Leitet man Wasserstoffgas durch eine glühende Röhre, worin sich ein schwefels. Metalloxyd befindet, so erzeugt sich Wasser, und daneben entweder Schwefelmetall (Kali), oder eine Verbindung von Schwefelmetall mit Metalloxyd (Manganoxydul), ARFVEDSON (*Pogg.* 1, 49), oder allein Metalloxyd (Magnesia). — Auf ähnliche Weise wie Kohle und Wasserstoff wirken Bor und Phosphor, zum Theil unter Bildung eines bors. oder phosphors. Salzes; ferner Kalium, Natrium, Mangan, Antimon, Zink, Zinn und Eisen. — Schwefels. Kali und Natron werden beim Glühen mit Eisen zu Kali oder Natron, Eisenoxyd und Schwefeleisen, mit Zink zu Schwefelalkali und Zinkoxyd zersetzt; schwefels. Erdalkalien geben beim Glühen mit Eisen das entsprechende Schwefelmetall, Eisenoxyduloxyd und Eisenoxyd, schwefels. Kalk beim Glühen mit Zink Schwefelzink und Kalk. Schwefels. Magnesia wird unter Bildung von schwefliger Säure und Oxydation des Eisens zu Magnesia. Wässriges schwefels. Ammoniak löst beim Kochen Zink und Eisen unter Ammoniakentwicklung; schmelzendes Salz entwickelt noch stärker Ammoniak; bei Rothgluth bildet sich auch schweflige Säure und etwas Schwefelmetall. D'HEUREUSE (*Pogg.* 75, 255; *J. B.* 1847 u. 1848, 372). — Verdünnte wässrige Lösungen schwefels. Alkalien werden durch darin gelöste oder vertheilte organische Stoffe in Schwefel-Alkalimetalle verwandelt.

Kastner (*Kastn. Arch.* 1, 360). — Die Lösung von Glaubersalz in ungefähr 500 Th. Wasser, oder die gesättigte Gypslösung, mit etwas Zucker, Gummi oder Glycyrrhizin ½ bis 2 Jahr in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt, hält Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Essigsäure, erstere 2 theils frei, theils an Natron oder Kalk gebunden. — Ein Strohhalm in einem mit Mineralwasser gefüllten Krug erzeugt Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Luft (welche wohl die Zersetzung des Strohs einleitet), aber nicht bei völligem Ausschluß derselben. Da viele Mineralwässer schon etwas organische Materie gelöst enthalten, so bedarf es bei ihnen gar keines Zusatzes. Kastner. So verhält sich das Gypswasser von Berka. Döbereiner (*Schw.* 8, 461). — Wasser von Passy, welches schwefels. Kalk und andere schwefels. Salze nebst organischer Materie enthält, 1 Jahr in Krügen im Keller aufbewahrt, zeigte sich reich an Hydrothion, und alles darin enthalten gewesene kohlens. Eisenoxydul hatte sich in ein schwarzes Pulver von gewässertem Einfach-Schwefeleisen verwandelt; zugleich fanden sich darin schleimige Flocken einer stickstoffreichen Materie. O. Henry (*J. Pharm.* 13, 208). — Gyps aus der Umgegend von Paris erzeugt, weil er mit organischer Materie durchdrungen ist, in Flaschen mit Wasser hingestellt, Schwefelwasserstoff. O. Henry (*J. Pharm.* 22, 596). — Auch Bischof (*Schw.* 57. 30) bestätigt die Bildung von Schwefelwasserstoff in aufbewahrten Mineralwässern bei Gegenwart organischer Materie. — In Brunnenwasser, welches mit ätherischen Oelen geschüttelt drei Monate in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt war, war durch Zersetzung von Gyps Schwefelwasserstoff und kohlens. Kalk entstanden, während die Oele verschwunden waren. Bastick (*Pharm. J. Trans.* 7, 105; *J. B.* 1847 u. 1848, 372). — Manche fixere Säuren, obgleich mit geringerer Affinität gegen die Salzbasen begabt, wie Phosphorsäure, Borsäure, Kieselsäure, bemächtigen sich in verschieden starker Glühhitze der Basis der schwefels. Salze und treiben die Schwefelsäure theils unzersetzt, theils in schweflige Säure und Sauerstoffgas zersetzt aus. — Salzsäure und Salpetersäure entziehen dem neutralen schwefels. Ammoniak, Kali und Natron die Hälfte der Basis unter Bildung von sauren schwefels. Alkalien. Dagegen krystallisiren schwefels. Magnesia, Thonerde, schwefels. Zinkoxyd, Eisenoxydul, Nickeloxydul und Quecksilberoxyd aus ihrer Lösung in wässriger Salzsäure unverändert, und Salzsäuregas über trocknes schwefels. Kali, Natron, Magnesia, Thonerde, Zinkoxyd, Bleioxyd oder Eisenoxydul geleitet, wirkt nicht ein; schwefels. Nickeloxyd und Quecksilberoxyd absorbiren 1 At. Salzsäure, welche beim Erhitzen entwickelt und durch Wasser entzogen wird. Kane (*Ann. Pharm.* 19, 1). — Die normalen schwefels. Salze des Antimon-, Wismuth- und Quecksilber-Oxyds und des Quecksilberoxyduls zerfallen mit Wasser in verdünnte Säure und in zurückbleibendes basisches Salz. — Phosphoroxychlorid und 5-fach-Chlorphosphor zersetzen sich mit den schwefelsauren Salzen zu phosphors. Salz und Schwefelsäurechlorid. — Brauner Chlorschwefel bildet Chlormetall, schweflige Säure und Schwefelsäurechlorid. Halbchlorschwefel wirkt ähnlich, aber erst in höherer Temperatur. Carius (*Ann. Pharm.* 106, 291; *J. B.* 1858, 89).

Die mit Krystallwasser anschießenden Salze der Bittererde, des Mangan-, Eisen-, Nickel- und Kobalt-Oxyduls und des Zink- und Kupfer-Oxyds halten 1 At. Wasser, das salinische oder Constitutions-Wasser (I, 2, 54), viel fester als die übrigen Atome und verlieren es erst bei 204°; dasselbe entwickelt sich bei niedriger Temperatur beim Hinzutreten eines schwefels. Salzes, welches mit dem ersten ein Doppelsalz zu bilden vermag. Graham (*Phil. Mag. J.* 6, 329; *J. pr. Chem.* 6, 50; — *Ann. Pharm.* 29, 27).

Die sauren und übersauren schwefels. Salze werden durch Wasser sämmtlich in wässrige Schwefelsäure und neutrales Salz zersetzt; bei den Salzen der Alkalien erfolgt vollständige Zersetzung erst durch größere Mengen von Wasser. Aus der heißen Lösung in kleineren Mengen Wasser

krystallisiren sie entweder unverändert beim Erkalten, BERZELIUS, JACQUELAIN, oder es bilden sich intermediäre Verbindungen von 1 At. halbgesättigtem und 1 At. gesättigtem Salz, $^3/_4$-gesättigte Salze, MITSCHERLICH (*Pogg.* 39, 198), H. ROSE (*Pogg.* 82, 545; *J. B.* 1851, 301). — Beim Erhitzen gehen die halbgesättigten schwefels. Alkalien zunächst durch Wasserverlust in pyroschwefels. Salze über und werden dann in Glühhitze in gesättigtes Salz und wasserfreie Schwefelsäure zersetzt. Die andern halbgesättigten und übersauren Salze geben beim Erhitzen Schwefelsäurehydrat und werden zu gesättigten Salzen. C. SCHULTZ.

Die gesättigten Salze lösen sich größtentheils in Wasser, jedoch das Kalksalz und Silbersalz schwierig, das Strontian-, Baryt- und Blei-Salz fast gar nicht; Zusatz von Schwefelsäure zum Wasser vermehrt nicht bedeutend ihre Löslichkeit; Zusatz von Salz- oder Salpetersäure macht sie ein wenig löslicher. Dagegen sind sie ziemlich reichlich in Vitriolöl löslich, daraus durch Wasser fällbar. Alle auflöslichen schwefels. Salze und die in Salzsäure gelösten basischen geben mit allen auflöslichen Barytsalzen einen weißen, in verdünnter Salz- oder Salpetersäure unauflöslichen Niederschlag. Eine Lösung von schwefels. Kali, welche auf 1 Th. Schwefelsäure 50000 Th. Wasser hält, giebt mit salpeters. Baryt eine schwache, mit salpeters. Bleioxyd eine sehr schwache Trübung; bei 100000 Th. Wasser mit ersterm Salz eine sehr schwache Trübung, mit letzterm keine; bei 200000 Th. Wasser mit salpeters. Baryt erst in 15 bis 20 Minuten eine sehr schwache Trübung; bei 400000 Th. Wasser keine. LASSAIGNE (*J. Chim. med.* 8, 522). — Kocht man die in Wasser und Salzsäure unlöslichen Salze mit kohlens. Natron, so fällt das mit Salzsäure übersättigte Filtrat ebenfalls die Barytsalze. — In Weingeist sind die meisten schwefels. Salze unlöslich.

g. Mit mehreren organischen Stoffen.

Schwefel und Wasserstoff.

A. *Wasserstoffschwefel.* H^2S^3 oder H^2S^2 oder H^2S^5?

Wasserstoffsupersulphür, Wasserstoffhypersulphid, hydrothionige Säure.

Bildung. Bei der Zersetzung wässriger Mehrfach-Schwefelalkalien und Schwefelerdalkalien durch überschüssige Säure.

Darstellung. 1. Man gießt die concentrirte wässrige Lösung von Fünffach-Schwefelkalium, durch Schmelzen von kohlens. Kali mit überschüssigem Schwefel erhalten, in kleinen Antheilen in ein laues Gemisch von Salzsäure und Wasser. BERZELIUS. $K^2S^5 + HCl = KCl + H^2S^5$. — Zur Bereitung der Fünffach-Schwefelkaliumlösung erhitzt LIEBIG 2 Th. kohlens. Kali mit 1 Th. Schwefel bis zum glühenden Fluß, löst die erkaltete Masse in Wasser, sättigt sie in der Siedhitze mit Schwefel und filtrirt. — 2. Man kocht 1 Th. gebrannten und gelöschten Kalk mit 2 Th. Schwefel und 16 Th. Wasser, und gießt die erkaltete und filtrirte Lösung in überschüssige verdünnte Salzsäure. — THÉNARD kocht den Kalk mit überschüssigem Schwefel längere Zeit, und gießt das Filtrat langsam, unter Umrühren, in ein Gemisch von 1 Th. käuflicher Salzsäure und 2 Th. Wasser. — LIEBIG kocht 1 Th. Kalk mit 1 Th. Schwefel und 16 Th. Wasser, und gießt das Filtrat auf einmal in das halbe Volum eines Gemisches von 2 Th. rauchender Salzsäure und 1 Th. Wasser. — Da die Salzsäure nicht blos das Fünffach-Schwefelcalcium zersetzt, sondern zugleich den unterschwefligs. Kalk und da die frei gewordene unterschweflige Säure allmählich in schweflige Säure und Schwefel zerfällt, so mischt sich letzterer dem niederfallenden Wasserstoffschwefel bei. Daher

ist nach Thénard der zuerst niederfallende Wasserstoffschwefel flüssiger, als der sich später absetzende. — Nach Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [3] 49, 450) ist es daher zur Bereitung reinen Wasserstoffschwefels erforderlich, ein Mehrfach-Schwefelkalium anzuwenden, welches bei völligem Abschluß der Luft durch Sättigen von Kalilösung mit Schwefelwasserstoff, Hinzufügen einer gleichen Menge von Kalilösung und Auflösen von Schwefel in der so erhaltenen Einfach-Schwefelkaliumlösung dargestellt ist.

Bei beiden Weisen scheidet sich der Wasserstoffschwefel in feinen, die Flüssigkeit milchig trübenden Tropfen aus, die sich auf dem Boden zu einer öligen Flüssigkeit vereinigen. Thénard nimmt die Fällung in einem Trichter vor, dessen Schnabel mit einem Pfropf versehen ist, um den gefällten Wasserstoffschwefel ablassen zu können.

Eigenschaften. Gelbes durchsichtiges Oel, bei möglichst geringem Schwefelgehalt von der Consistenz eines flüchtigen, bei größerm von der eines fetten Oels, und in letzterm Fall von 1,769 spec. Gew. Thénard. — Riecht eigenthümlich, schwefelartig widrig, reizt Nase und Augen. Schmeckt süß und bitter und färbt Zunge und Speichel weiß. Einige Tropfen auf die Haut des Arms gebracht, entfärben und verändern sie. Thénard. Entfärbt im Moment seiner Fällung (nach Weise 2) in die milchige Flüssigkeit gebrachtes Lackmuspapier. Thénard. — Entfärbt Lackmustinctur und Indiglösung. Bei letzterer stellt sich die Farbe auch bei Luftabschluß in Folge der allmählichen Zersetzung des Wasserstoffschwefels langsam wieder her, daher rascher beim Erwärmen und bei Zusatz von Alkalien, so wie der unten angeführten Stoffe, welche die Zersetzung des Wasserstoffschwefels bewirken. Bei beiden stellt sie sich durch Einwirkung der Luft langsam wieder her und rascher durch oxydirende Agentien, wie Ozon, Chlor, Brom, Jod, übermangans. Kali und überhaupt sämmtliche „Ozonide," durch Wasserstoffhyperoxyd bei Zusatz von etwas Eisenvitriol, durch verschiedene Metallsalze, z. B. schwefels. Kupfer, Mangan, Nickel, Eisenoxyd, durch Phosphor- und Arsensäure; Salpetersäure, und Schwefelsäure wirken wenig, Salzsäure gar nicht. Schönbein (*J. pr. Chem.* 66, 270; *J. B.* 1855, 313. — *J. pr. Chem.* 92, 145; *J. B.* 1864, 146).

Die Zusammensetzung des Wasserstoffschwefels ist nicht mit Sicherheit bekannt. Es scheint indessen ein Wasserstoffschwefel von der Zusammensetzung H^2S^3 zu existiren. A. W. Hofmann (*Deutsche Ges. Ber.* 1, 189; *J. B.* 1868, 157) erhielt durch Mischen von weingeistigem Mehrfach-Schwefelammonium mit kalt gesättigter weingeistiger Strychninlösung eine krystallische Verbindung von Wasserstoffschwefel mit Strychnin, $C^{21}H^{22}N^2O^2$, H^2S^3, die bei der Zersetzung mit Vitriolöl und Zusatz von etwas Wasser farblose durchsichtige Oeltropfen von Wasserstoffschwefel gab, welcher ohne Zweifel die Zusammensetzung H^2S^3 besaß. Es könnten indessen auch den verschiedenen anderen Schwefelalkalimetallen entsprechende andere Verbindungen existiren. Da der Wasserstoffschwefel meistens aus Fünffach-Schwefelmetall bereitet wird, so galt für ihn früher die Formel H^2S^5; vielleicht erhält man aber so nur eine Lösung von Schwefel in Wasserstoffschwefel; der gewöhnliche Wasserstoffschwefel enthält oft noch mehr Schwefel; Thénard fand 6 bis 8 At. desselben auf 2 At. Wasserstoff. Dem Wasserstoffhyperoxyd würde die Formel H^2S^2 entsprechen.

Zersetzungen. Der Wasserstoffschwefel, sich selbst überlassen, zerfällt in einigen Tagen in sich entwickelndes Schwefelwasserstoffgas und in zurückbleibenden Schwefel, wobei er immer steifer und trüber und zuletzt fest wird. — Die Zersetzung erfolgt rascher bei 60 und noch rascher bei 100. Thénard. — Auch der in eine Glasröhre eingeschmolzene Wasserstoffschwefel zersetzt sich in 3 Wochen vollständig in durchsichtige Schwefelkrystalle und in farbloses tropfbares Hydrothion. Kemp (*Phil. Mag. J.* 7, 444; *Ann. Pharm.* 28, 170). — Die Zersetzung in der zugeschmolzenen Röhre erfolgt jedoch nur bei Gegenwart von etwas Wasser; ist daher dem Wasserstoffschwefel ein wenig Chlorcalcium zugefügt, so läßt er sich in der Röhre unzersetzt aufbewahren. Bunsen (*Pogg.* 46, 10). — Säuren hindern die Zersetzung; unter wässriger Salzsäure bleibt der Wasserstoffschwefel in offenen Gefäßen lange Zeit unverändert. Selbst beim Kochen mit der wässrigen Säure erfolgt die Zersetzung langsam, und nachdem das meiste Hydrothion

entwichen ist, reizen die Dämpfe Nase und Augen eigenthümlich. Berzelius. — Umgekehrt wird die Zersetzung durch folgende Körper beschleunigt: 1. Pulver von Kohle, Kieselerde, Braunstein, Kermes, Bleiglanz, Schwefelgold, Gold, Platin und andern Metallen, so wie von Zucker, Stärkmehl oder Fibrin, welche sehr schwach wirken. Thénard. Diese Pulver, namentlich Kieselerde und Kermes, bewirken nur da, wo sie den Wasserstoffschwefel berühren, eine schwache Gasentwicklung, und, vorher befeuchtet, gar keine. Liebig. — 2. Gepulvertes oder in Wasser gelöstes Fünffach-Schwefelkalium veranlaßt sehr heftige Schwefelwasserstoffentwicklung und rasche Absonderung von Schwefel. Thénard. Die Auflösung der Schwefelleber in Weingeist bewirkt die Zersetzung ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Liebig. — 3. Pulver von Kalihydrat, Baryt, Strontian, Kalk oder Bittererde, so wie wässriges Ammoniak oder Kali. (Dieses wird dadurch nach Berzelius' früherer Beobachtung zu Einfach-Schwefelkalium). Dieselben bilden vielleicht zuerst Schwefelmetall und dieses wirkt dann zersetzend. Thénard. Mit wenig Kalilauge entwickelt der Wasserstoffschwefel Schwefelwasserstoffgas, mit überschüssiger verwandelt er sich sogleich in weichen schwammigen Schwefel, nur wenige Gasblasen liefernd. In überschüssigem wässrigem Ammoniak wird er sogleich unter Aufblähen und Knistern zu sprödem blasigem Schwefel; die Flüssigkeit hält Schwefelammonium mit mehr als 1 At. Schwefel. Liebig. — 4. Mit fein gepulvertem Chlorcalcium gemengt, bläht er sich heftig auf, und wird nach einiger Zeit fest; verwittertes Glaubersalz wirkt langsamer, krystallisirtes gar nicht. Einige der genannten Substanzen wirken wohl durch Wasserentziehung. Liebig. — 5. Wasser, mit Wasserstoffschwefel geschüttelt, nimmt etwas Schwefelwasserstoff daraus auf und wird milchig. Aehnlich scheint der Weingeist zu wirken. Aether löst ihn zuerst auf, setzt aber bald weiße Krystallnadeln von Schwefel ab, die beim Trocknen gelb werden. Thénard. — 2. Der Wasserstoffschwefel läßt sich durch ein Kerzenlicht entzünden und verbrennt mit blauer Flamme. — 3. Silber- oder Gold-Oxyd erglühen in Berührung mit Wasserstoffschwefel unter Bildung von Wasser und Reduction des Metalls. Thénard. Das Silberoxyd wird hierbei zu Schwefelsilber. Liebig.

Verbindungen. Scheint nicht in Wasser löslich zu sein. Löst sich in Schwefelkohlenstoff, in Aether, s. oben. — Mit Strychnin. A. W. Hofmann.

B. *Schwefelwasserstoff oder Hydrothion.* H^2S.

Hydrothionsäure, Wasserstoffsulphid, Schwefelleberluft, hepatische Luft.

Findet sich in vulkanischen Gasausströmungen, in Schwefelwässern, in faulen Eiern, in Kloaken.

Bildung. Wenn man Schwefel in Wasserstoffgas längere Zeit bis zum Verdampfen erhitzt, oder Wasserstoffgas durch geschmolzenen Schwefel leitet. Die Verbindung erfolgt sehr langsam und unvollkommen, so daß auch nach längerer Behandlung viel reines Wasserstoffgas übrig bleibt. Das Volum des Gases wird hierbei nicht geändert. Scheele, H. Davy. — Bildet sich, wenn man Schwefeldampf und Wasserstoff bei 400° über Bimsstein leitet, Corenwinder (*Ann. Chim. Phys.* [3] 34, 77; *J. B.* 1852, 321), wenn Wasserstoff durch siedenden Schwefel geleitet Cossa (*Deutsche Ges. Ber.* 1, 117; *J. B.* 1868, 157), oder mit Schwefel im geschlossenen Rohr auf 440° erhitzt wird, Hautefeuille, schon, wenn der Schwefel zum Teigigwerden erhitzt ist, reichlicher beim Sieden. Merz u. Weith (*Zeitschr. Chem.* 12, 586). Schwefeldampf verbrennt in Wasserstoff. Cossa. — Schwefeldampf und Wasserstoff vereinigen sich leicht durch den elektrischen Funken. Chevrier (*Compt. rend.* 69, 136). — Der zwischen zwei von Schwefelblumen umgebenen Platindräthen in einer Wasserstoffatmosphäre überspringende Inductionsfunke erzeugt Schwefelwasserstoff. Brillot (*Compt. rend.* 70, 97). Beim Durchschlagen elekt. Funken durch [feuchten?] geschmolzenen Schwefel entsteht Schwefelwasserstoff. Grove (*Chem. Soc. J.* [2] 1, 263; *J. B.* 1863, 57). — Wenn bei der Elektrolyse von destillirtem Wasser die Platinelektroden

mit Schwefelstücken in Berührung sind. BECQUEREL (I, 2, 197 unten). — Bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur aus nascirendem Wasserstoff und Schwefel, in geringer Menge auch bei der Elektrolyse von Wasser, welches fein zertheilten Schwefel enthält. COSSA. — 3. Wenn Schwefeldampf und Wasserdampf über glühende poröse Substanzen, wie Bimsstein oder Kieselsäure geleitet werden. CORENWINDER (*Compt. rend.* 53, 140; *J. B.* 1861, 112). Beim Durchleiten derselben durch eine glühende Steingutröhre bildet sich eine Spur Schwefelwasserstoff und im Destillate findet sich Pentathionsäure. GRIPON (*Compt. rend.* 56, 1137; *J. B.* 1863, 148). Die Bildung beider findet schon beim Ueberleiten von Wasserdampf über schmelzenden Schwefel statt. MYERS (*J. pr. Chem.* 108, 23). — Beim Erhitzen von Schwefel mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 200° bilden sich unter Blaufärbung der Flüssigkeit, die beim Erkalten verschwindet, Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure, beim Kochen unter gewöhnlichem Druck keine Schwefelsäure, aber etwas Schwefelwasserstoff; beim Einleiten von Schwefeldampf in Wasser entsteht viel Schwefelwasserstoff. GEITNER (*Ann. Pharm.* 129, 350; *J. B.* 1864, 140). Wasser entwickelt beim Kochen mit Schwefel viel Schwefelwasserstoff. GIRARD (*Compt. rend.* 56, 797; *J. B.* 1863, 147). Reines Wasser wird beim Kochen mit reinem Schwefel nicht zersetzt. Mitunter findet sich zwar Schwefel, der eine Spur Schwefelwasserstoff bildet; er thut es aber nicht mehr, nachdem er mit Jod oder übermangans. Kali behandelt ist; die Schwefelwasserstoffbildung ist also wohl durch die Gegenwart fremder Körper bedingt. Selbst bei 150 bis 170° wurde nur einmal unter vier Versuchen Schwefelwasserstoff gebildet. GÉLIS (*Compt. rend.* 56, 1014; *J. B.* 1863, 148). — 4. Beim Kochen von Schwefel mit Schwefelalkalimetallen und Wasser, FORDOS u. GÉLIS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 18, 86); GIRARD, auch von Einfach-Schwefelnatriumlösung für sich und von Schwefel mit wässrigem pyrophosphors. Natron, GIRARD, entwickelt sich Schwefelwasserstoff. — 5. Bei der Zersetzung von Schwefelbor und Schwefelphosphor durch Wasser. — 6. Bei der Einwirkung von Schwefel auf gasförmige oder sehr concentrirte wässrige Jodwasserstoffsäure, s. diese. — 7. Bei Einwirkung von einigen Metallen und verdünnter Säure auf schweflige und auf Schwefelsäure (I, 2, 187 u. 205). — 8. Aus Schwefelkohlenstoff und Wasserstoff (I, 2, 225). — 9. Beim Zusammenbringen verschiedener Schwefelmetalle mit verdünnten Säuren. $FeS + H^2.O^2.SO^2 = H^2S + Fe.O^2.SO^2$. — 10. Beim Faulen oder Erhitzen schwefelhaltiger organischer Verbindungen für sich, oder beim Erhitzen anderer mit Schwefel.

Darstellung. 1. *In Gasgestalt.* a. Man bringt in einer Gasentwicklungsflasche bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur mit ungefähr 8-fach verdünntem Vitriolöl zusammen: Einfach-Schwefeleisen (liefert das Gas langsam und anhaltend, aber leicht mit Wasserstoffgas gemengt); — gewässertes Einfach-Schwefeleisen (durch kurzes Erwärmen eines aus 1 Th. Schwefelblumen, 2 Th. Eisenfeile und etwas Wasser gemengten Breies bei abgehaltener Luft erzeugt, TOURTE (*Berl. Jahrb.* 18, 202); GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 7, 314); liefert das Gas sehr rasch und schnell vorübergehend, leicht mit Wasserstoffgas verunreinigt; läßt sich nicht gut aufbewahren); — Schwefelcalcium (durch Glühen von 3 Th. Gyps mit 1 Th. Kohle im bedeckten Tiegel bereitet; liefert das Gas rasch, vortheilhaft, läßt sich nicht sehr lange aufbewahren); — Kalischwefelleber (alte Methode); — unreines Schwefelmangan (durch Glühen von 6 Th. schwefels. Manganoxydul

mit 1 Th. Kohle, BERTHIER, oder von 5 Th. geglühtem Braunstein mit 2 Th. Schwefel und 1 Th. Kohle bereitet; entwickelt das Gas sehr rasch, verdirbt bei längerm Aufbewahren); — Schwefeleisennatrium (durch Schmelzen von 2 Th. Schwefelkies mit 1 Th. trocknem kohlens. Natron erhalten, BERTHIER). — b. Man erhitzt Dreifach-Schwefelantimon mit concentrirter Salzsäure (das Gas entwickelt sich nicht reichlich, ist aber frei von Wasserstoffgas). — c. Man erhitzt im Glaskolben ein Gemenge von gleichen Theilen Schwefel und Rindstalg. Man erhält unter geringem Aufschäumen reines Schwefelwasserstoffgas; so oft man desselben bedürftig ist, erhitzt man den Kolben. REINSCH (*J. pr. Chem.* 13, 142).

2. *In tropfbarer Gestalt.* a. Man bringt in den geschlossenen kürzeren Schenkel einer im Winkel gebogenen starken Glasröhre concentrirte Salzsäure, in den längeren Schenkel Schwefeleisen, das man durch etwas zusammengewickelte Platinfolie von der Säure trennt, schmilzt zu, läßt die Säure zum Schwefeleisen fließen und bringt nach 1 oder 2 Tagen, wenn die Einwirkung vollendet ist, den kürzeren Schenkel in eine Kältemischung. FARADAY (*Phil. Trans.* 1823, 160 u. 189). Das Schwefeleisen muß durch mehrmaliges Glühen mit Schwefel von allem unverbundenen Eisen befreit sein, sonst entwickelt dieses Wasserstoffgas, welches die Röhre zersprengt. NIEMANN (*Br. Arch.* 36, 189). — b. Man schmilzt in eine Röhre Wasserstoffschwefel ein, der sich allmählich in Schwefel und Schwefelwasserstoff zersetzt. KEMP, LIEBIG, BUNSEN (I, 2, 214). — c. Man leitet Schwefelwasserstoff in ein Rohr, welches durch Eintauchen in eine Mischung von fester Kohlensäure und Aether erkältet ist. FARADAY (*Phil. Trans.* 1845, 1. 170).

3. *In fester Gestalt.* Flüssiger Schwefelwasserstoff erstarrt beim Einbringen in eine unter der entleerten Glocke der Luftpumpe befindliche Mischung von Kohlensäure und Aether. FARADAY.

Eigenschaften. 1. *In fester Gestalt.* Weiße, krystallische, durchscheinende Masse, schwerer als im flüssigen Zustande. FARADAY.

2. *In tropfbarer Gestalt.* Farblose klare Flüssigkeit, noch viel dünnflüssiger und minder adhäsiv, als Aether; spec. Gew. ungefähr 0,9; lichtbrechende Kraft stärker, als die des Wassers. Gefriert bei — 85°. FARADAY. Siedet bei — 61,8°. REGNAULT (*Mém. de l'Acad.* 26; *J. B.* 1863, 70). Spannkraft des Dampfes s. *Compt. rend.* 50, 1063; *J. B.* 1860, 41. — Die dünnste tropfbare Flüssigkeit; bricht das Licht noch stärker als schweflige Säure und Ammoniak. Löst in der Wärme Schwefel, der beim Erkalten in durchsichtigen gelben Warzen anschießt. NIEMANN.

3. *In Gasgestalt.* Farblos, riecht nach faulen Eiern, bringt, schon in geringer Menge der Luft beigemengt, Ohnmachten und Asphyxie hervor, in reinerer Gestalt eingeathmet, stark narkotisch giftig. Unterhält nicht das Verbrennen; brennbar. Röthet Lackmustinctur; die Röthung verschwindet an der Luft. Entfärbt die damit unter verstärktem Druck gesättigte Lackmustinctur. MALAGUTI (*Ann. Chim. Phys.* [3] 37, 206; *J. B.* 1863, 320).

			BERZELIUS.		THÉNARD u.	THÉNARD.
			Früher.	Später.	GAY-LUSSAC.	Früher.
S	32	94,1	93,8	94,176	93,855	70,857
2 H	2	5,9	6,2	5,824	6,145	29,143
H^2S	34	100,0	100,0	100,000	100,000	100,000

	Maß.	Spec. Gew.	THOMSON.	GAY-LUSSAC. u. THÉNARD.	H. DAVY.	THÉNARD.
Schwefeldampf . .	1	2,2113				
Wasserstoffgas . .	2	0,1385				
Schwefelwasserstoff .	2	2,3498				
	1	1,1749	1,1791	1,1912	1,1967	1.[illegible]

[Ein Aequivalent Schwefelwasserstoff = HS = 17.]

Zersetzungen. 1. Schwefelwasserstoffgas, durch eine glühende Porcellanröhre geleitet, wird unter Absatz von Schwefel zu reinem Wasserstoffgas. CLUZEL (*Ann. Chim.* 84, 166). — 2. Zwei Platindräthe, als Pole einer starken Volta'schen Säule in diesem Gase glühend erhalten, bringen dieselbe Wirkung hervor; desgleichen, doch viel langsamer, der elektrische Funken. Das Volum des Gases bleibt dabei unverändert. H. DAVY. — Durch den Inductionsfunken wird das Gas leicht und vollständig zerlegt. Eine elektrisch glühende Platinspirale zerlegt es sehr langsam, eine Eisenspirale ebenfalls unter Bildung von Schwefeleisen, der von Eisen ausgehende elektrische Flammenbogen rascher unter Verbrennung des Eisens zu Schwefeleisen. H. BUFF u. A. W. HOFMANN (*Ann. Pharm.* 113, 129; *J. B.* 1860, 30).

3. Das Schwefelwasserstoffgas verbrennt in Berührung mit Luft oder Sauerstoff unter ähnlichen Bedingungen, wie das Wasserstoffgas. Es ist schon durch Kohle oder Eisen im schwach rothglühenden Zustande entzündlich. H. DAVY. An der Luft brennt es mit blauer Flamme, unter Bildung von Wasser und schwefliger Säure und Absatz von Schwefel; mit Sauerstoffgas gemengt, mit Verpuffung. 1 Maß Schwefelwasserstoff wird mit $^1/_2$ M. Sauerstoff gänzlich zu Wasser und Schwefel, weil $^1/_2$ M. Sauerstoffgas gerade nur hinreicht, um das 1 M. Wasserstoffgas in 1 M. Schwefelwasserstoffgas in Wasser zu verwandeln; mit $1^1/_2$ M. Sauerstoffgas gänzlich zu Wasser und 0,87 (eigentlich 1) M. schwefliger Säure. DALTON. Hier verbindet sich 1 M. Sauerstoffgas mit $^1/_2$ M. Schwefeldampf zu 1 M. Schwefligsäuregas; von diesem wird aber ein Theil durch das gebildete Wasser verschluckt. — Verbindet man die Mündung des Kolbens, aus welchem sich Schwefelwasserstoff entwickelt, mit der Mündung einer umgekehrten Flasche, deren Boden abgesprengt ist, so daß sich in ihr ein Gemenge von Schwefelwasserstoff und Luft bildet, so läßt sich dieses durch glühende Kohlen, brennenden Zunder, glühendes Eisen, Lava u. s. w., aber nicht durch glühendes Kupfer, Zink oder Glas entzünden. Die Verbrennung besteht in der Bildung eines dicken weißen Nebels, der sich vom glühenden Körper aus durch das ganze Gasgemenge verbreitet. Hierbei erhält man Wasser, schweflige Säure und Schwefel. Aehnliche, sich mehrere Fuß breit verbreitende Nebel geben die Fumarolen von Agnano vermöge ihres Gehalts an Hydrothion beim Annähern brennenden Zunders. PIRIA (*Ann. Chim. Phys.* 74, 331). — Platinschwamm entzündet nicht den mit Sauerstoffgas gemengten Schwefelwasserstoff; ist aber zugleich Wasserstoffgas vorhanden, so erglüht es in dem Knallgas und entzündet dann den Schwefelwasserstoff. DÖBEREINER. Platinpapierasche oder Palladiumpapierasche muß ungefähr auf 100° erhitzt werden, um in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas zu erglühen, worauf sie bisweilen auch Entflammung bewirkt; da sich hierbei Schwefel auf ihr absetzt, so ist sie mit Salpetersäure zu reinigen, um sie wieder wirksam zu machen. DELARIVE u. MARCET. — Eine Platinthonkugel verdichtet langsam eine Gemenge von Schwefelwasserstoff und Sauerstoffgas unter Bildung von Wasser und Absatz des Schwefels in der Platinkugel, wodurch sie allmählich unthätig wird. Sind gleiche Maaße Schwefelwasserstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoff-Gas gemengt, so veranlaßt die Platinkugel in den ersten 24 Stunden blos die Verbindung des Sauerstoffs mit dem Wasserstoff im Hydrothion, und dann erst mit dem freien Wasserstoff. GRAHAM (*N. Quart. J.* 6, 354).

Bei der langsamen Oxydation von feuchtem Schwefelwasserstoffgas an der Luft entsteht etwas Schwefelsäure. Leitet man Luft und Schwefelwasserstoffgas, welche trocken nicht auf einander wirken, über feuchte Leinwand oder Baumwolle, so en[illegible]

steht etwas Schwefelsäure, reichlicher beim Erwärmen auf 40 bis 50°, noch reichlicher bei 80 bis 90°. Daher werden Zeuge, welche den an sich nicht sauer reagirenden Dämpfen der Schwefelbäder von Aix in Savoyen ausgesetzt sind, in Folge der Durchtränkung mit Säure bald mürbe und zerfallen; die Kalkwände der Räume bedecken sich mit Gypskrystallen, eiserne Gegenstände mit Eisenvitriol. Dumas (*Ann. Chim. Phys.* [3] 18, 502). — Ein Gemenge von Schwefelwasserstoff, Wasserdampf und Luft, entsprechend den Gasen mancher vulkanischer Fumarolen, bildete bei mehrmonatlicher Einwirkung auf Gesteinsbrocken schwefels. Salze der Alkalien und Erden. Ch. Sainte-Claire Deville (*Compt. rend.* 35, 261; *J. B.* 1852, 919).

4. Sauerstoffhaltige Körper zersetzen Schwefelwasserstoffgas vorzüglich durch Oxydation seines Wasserstoffs. a. 1 Maß Schwefligsäuregas zersetzt sich mit 2 Maß Schwefelwasserstoffgas im feuchten Zustande zu Schwefel, Wasser und Pentathionsäure. Trocken wirken die beiden Gase nicht auf einander, Cluzel, W. Schmid; aber Hineinhalten eines benetzten Glasstabes veranlaßt sofort die Einwirkung. W. Schmid (*Zeitschr. Chem.* 11, 50). — b. Mit wasserfreier Schwefelsäure zersetzt Schwefelwasserstoffgas sich sofort zu Wasser und Schwefel, welcher sich in der überschüssigen Säure zur blauen Flüssigkeit löst, schweflige Säure entwickelnd. Geuther (*Ann. Pharm.* 109, 71; *J. B.* 1858, 85). — Leitet man Hydrothiongas durch Vitriolöl, so erfolgt ebenfalls Bildung von Wasser, schwefliger Säure und Absatz von Schwefel. Dies hat nach Döbereiner (*Schw.* 13, 481) nur beim Nordhäuser Vitriolöl statt, nach A. Vogel (*J. pr. Chem.* 4, 232) auch bei rectificirtem Vitriolöl, und auch, wiewohl langsam, bei einem Gemisch desselben mit 1/5 Wasser, aber nicht bei einem Gemisch von 1 Th. Vitriolöl mit 4 Th. Wasser; hier kann nur Gegenwart von schwefliger Säure, arseniger Säure u. s. w. eine Trübung veranlassen. — Auch gewöhnliches Vitriolöl wird zersetzt. Ueberzieht man fein gepulverte oder gefällte Schwefelmetalle damit, so entsteht schweflige Säure; rauchendes Vitriolöl läßt kein oder nur sehr wenig Schwefelwasserstoffgas auftreten. W. Schmid. — c. Schwefelwasserstoffgas entzündet sich in Unterchlorigsäuregas, so wie mit rauchender Salpetersäure. — Reine Salpetersäure von 1,18 spec. Gew. wirkt nicht ein, aber bei Gegenwart der geringsten Menge von Untersalpetersäure, wie sie z. B. durch Stehen der Säure bei Luftzutritt sich bildet, findet vollständige Zersetzung statt. Kemper (*Ann. Pharm.* 102, 342; *J. B.* 1857, 130). — Stickoxyd und Schwefelwasserstoff wirken im trocknen Zustande nicht auf einander ein. Leconte (*Ann. Chim. Phys.* [3] 21, 180; *J. B.* 1847 u. 1848, 386). — Wässriger Schwefelwasserstoff zersetzt sich mit Wasserstoffhyperoxyd in Wasser und Schwefel; — mit seleniger Säure in Wasser und Selenschwefel; — mit Jodsäure in Wasser, Schwefel und Jod; — mit jods. Alkalien in Wasser, Schwefel, Schwefelsäure und Jod; — mit Bromsäure in Wasser, Schwefel und Brom; — mit bromsauren Alkalien in Wasser, Schwefel, Schwefelsäure und Brom; — mit überschüssiger unterchloriger Säure in Wasser, Schwefelsäure, Chlor und Salzsäure; — mit Salpetersäure und einigen salpeters. Salzen in Wasser, Schwefel, Schwefelsäure, Stickoxyd und Ammoniak; — mit chroms. Alkalien, die mit Essigsäure versetzt sind, in Wasser, Schwefel und Chromoxyd, und in der Hitze auch in Schwefelsäure. S. diese Säuren. — d. In Berührung mit Hydrothion zersetzen sich viele schwere Metalloxyde bei gewöhnlicher Temperatur, oft selbst, wenn sie an Säuren gebunden sind, andere erst in der Hitze, in Wasser und Schwefelmetall. — Das in Säuren gelöste Eisenoxyd reducirt es zu Eisenoxydul unter Bildung von Wasser und Fällung von Schwefel, und beim Erhitzen der Flüssigkeit zum Theil unter Bildung von etwas Schwefelsäure. — Läßt man etwas Schwefelwasserstoffgas aus einem dünnen Glasrohre ausströmen auf Mangan-, Blei-, Silberhyperoxyd, jods. Thallium

und Silber, broms. Quecksilberoxydul und Silberoxyd, Chlorblei, chlors. Silberoxyd-kali und Silberoxydnatron, chroms. Kupfer und Wismuth, so bildet sich unter Ent-zündung Schwefelmetall; knalls. Silber, Acetylensilber, Jodstickstoff, mit Platinschwamm eingeriebene Schießbaumwolle explodiren; Acetylensilber-Ammoniak erglüht ohne Ent-zündung; mäßige Erhitzung ohne Entzündung findet statt mit Bariumhyperoxyd, Nickel-, Kupfer-, Silberoxyd, Phosphorkupfer, mit den jods. Salzen von Chromoxyd, Eisenoxydul, Uran, Wismuth, Quecksilberoxydul und -oxyd, mit oxals., citronens., bernsteins., weins., äpfels. Silber; ohne Wirkung sind: Manganhyperoxydhydrat, Ko-balthyperoxyd, jods. und chroms. Blei, broms., chlors. und chroms. Thallium, broms. Quecksilberoxyd. Böttger (*J. pr. Chem.* 103, 308; *J. B.* 1867, 154). — Thallium-hyperoxyd entzündet sich mit Schwefelwasserstoff. Carstanjen (*J. pr. Chem.* 102, 7

5. Jod, Brom oder Chlor, ersteres jedoch nur in der Wärme, zersetz das Schwefelwasserstoffgas zu Jod-, Brom-, Chlorwasserstoffgas und Schwe-fel; dieser kann bei einem Ueberschusse dieser Stoffe Jod-, Brom- od Chlorschwefel bilden; ist zugleich Wasser vorhanden, so bildet überschüs-siges Jod nur in der Wärme etwas Schwefelsäure, H. Rose (*Pogg.* 47, 16 aber Chlor erzeugt sie reichlich. Vergl. Jodwasserstoff. — Dreifach-Chlor-phosphor erzeugt mit Hydrothion Salzsäure und Dreifach-Schwefelphosph Serullas. Fünffach-Bromphosphor bildet Bromwasserstoff und Bromschwefel-phosphor. $H^2S + PBr^5 = PSBr^3 + 2HBr$. Baudrimont (*Bull. soc. chim.* 1861,11 *J. B.* 1861, 115). Aehnlich wirkt auch Fünffach-Chlorphosphor.

6. Erhitztes Kalium oder Natrium absorbiren von 2 Maßen Hydro-thiongas sämmtlichen Schwefel und 1 Maß Wasserstoffgas, während 1 Ma Wasserstoffgas unverschluckt bleibt ($K + H^2S = KSH + H$). Zinn, dari geschmolzen, wird zu Schwefelzinn und läßt reines Wasserstoffgas von un-verändertem Volum. Gay-Lussac u. Thénard. — Trockner Schwefelwas-serstoff wirkt bei Luftabschluß nicht auf metallisches Kupfer und Silbe bei Luftzutritt aber sofort. Strömt eine Mischung von Luft und Schwefel-wasserstoff über Kupferpulver, so erhitzt sich dieses nicht selten zum Glühe unter Bildung von Halbschwefelkupfer und Wasser. $2Cu + H^2S + O = C$ $+ H^2O$. Mit Sauerstoff statt Luft erfolgt stets lebhaftes Glühen, so daß Schwefelkupfer stark zusammensintert. Merz u. Weith (*Zeitschr. Ch* 12, 241).

Verbindungen. a. Mit Wasser. *α. Schwefelwasserstoffhydrat.* 1. Hat si der mit etwas Wasser in eine Röhre eingeschmolzene säurefreie Wasserst schwefel in Schwefel und tropfbares Hydrothion zersetzt (I, 2, 214), so bilden si darin nach einiger Zeit kleine wasserhelle Krystalle, welche beim Oeffnen d Röhre sogleich zergehen, und unter starker Gasentwicklung verschwinde Unter starkem Druck halten sie sich bei gewöhnlicher Temperatur, en wickeln aber bei 30° lebhaft Gas und zergehen zur wässrigen Flüssigke — 2. Leitet man bei — 18° Hydrothiongas durch Weingeist, der nur viel Wasser beigemischt hält, daß dieses bei — 18° nicht herausgefrie (oder durch wasserhaltenden Essigäther), so entstehen eisartige, wie e scheint, oktaedrische Krystalle. Diese verschwinden beim Herausnehme des Gefäßes aus der Kältemischung unter lebhaftem Aufbrausen; in ei Röhre eingeschmolzen, verschwinden sie bei gewöhnlicher Temperatur, e scheinen aber bei jedesmaligem Erkälten bis — 18° wieder. Wöhler (*An Pharm.* 33, 125. — 85, 376; *J. B.* 1853, 325).

β. Schwefelwasserstoffwasser, Hydrothionwasser, wässrige Hydrothion-säure. — Zwischen 2 und 43,3° absorbirt bei t° 1 Maß Wasser 4,3706 —

0,083687 t + 0,0005213 t^2 Maß Schwefelwasserstoffgas. BUNSEN u. SCHÖNFELD (*Ann. Pharm.* 93, 26 u. 95, 10; *J. B.* 1855, 281). Nach HENRY u. DALTON absorbirt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 1, nach TH. SAUSSURE bei 18° 2,5, nach GAY-LUSSAC u. THÉNARD bei 11° 3 Maße des Gases. — Man leitet das zuerst durch Wasser gewaschene Gas in einem starken Strom abwechslungsweise durch die eine von 2 zur Hälfte mit Wasser gefüllten Flaschen, während man die andere, mit dem Stöpsel verschlossene, schüttelt, fährt so bis zur Sättigung fort, füllt dann die eine Flasche ganz mit der Flüssigkeit und hebt sie in umgekehrter Lage auf. — Farblose Flüssigkeit nach faulen Eiern riechend, süßlich und fade schmeckend. Entwickelt beim Erhitzen alles Gas. — Erhitzt man im zugeschmolzenen Rohr auf 200°, so bildet sich eine klare blaue Flüssigkeit, auf der Schwefeltröpfchen schwimmen, beim Erkalten sich entfärbend und durch ausgeschiedenen Schwefel sich trübend, Schwefelsäure haltend. GEITNER. — Der Sauerstoff der Luft, Wasserstoffhyperoxyd, schweflige, selenige, Untersalpeter- und Salpetersäure, desgl. Jod, Brom und Chlor und deren Säuren wirken in der bei Schwefelwasserstoffgas angeführten Weise zersetzend. — Bei Luftabschluß wird das Schwefelwasserstoffwasser von reducirtem Eisen und von Zinkfeile unter Wasserstoffentwicklung ziemlich leicht, von fein zertheiltem Blei sehr langsam zersetzt; blanke Bleiflächen laufen erst nach mehreren Tagen an. Kupferpulver wirkt sehr wenig ein; wenn es durch vorheriges starkes Erhitzen dichter geworden ist, fast gar nicht, Silber gar nicht; platinirtes Kupfer entwickelt Wasserstoff, platinirtes Silber nicht; bei Luftzutritt schwärzen sich beide sofort. MERZ u. WEITH. Quecksilber, mit Hydrothionwasser geschüttelt, entzieht ihm selbst in Monaten nicht allen Schwefel. O. HENRY (*J. Pharm.* 9, 486). Ist dagegen die Flüssigkeit mit Luft und Metall zugleich in Berührung, so tritt der Schwefel schnell an dasselbe, während der Sauerstoff der Luft den Wasserstoff aufnimmt. — Die Luft fällt den Schwefel langsam als Schwefelmilch; auch kann sie nach VAUQUELIN (*J. Pharm.* 11, 126) etwas Schwefelsäure erzeugen. Mit Wasserstoffhyperoxyd wird das Schwefelwasserstoffwasser erst in 1/4 Stunde milchig. THÉNARD. Schweflige Säure fällt unter Pentathionsäurebildung langsam Schwefel; selenige Säure fällt sogleich Selenschwefel. Ueberschüssiges Jod erzeugt nur beim Erwärmen, Chlor auch bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelsäure. — In Hydrothionwasser, 3/4 Jahr in einer lufthaltigen Flasche aufbewahrt, fand sich schwefels. Ammoniak erzeugt. HERZOG (*N. Br. Arch.* 3, 167).

b. Mit mehreren Salzbasen zu *Schwefelmetallen*. S. diese.

c. Mit Schwefelkohlenstoff. — d. Mit Schwefelmetallen. — e. Mit Cyan, Schwefelblausäure, Weingeist, flüchtigen und fetten Oelen und anderen organischen Verbindungen. — Eine Mischung von gleichen Theilen Glycerin und Wasser nimmt nur 6/10 so viel Gas auf, wie reines Wasser, bildet aber eine haltbarere Lösung. LEPAGE (*J. Pharm.* [4] 5, 256; *J. B.* 1867, 154). — Ein Maß Weingeist absorbirt bei t° (für Temperaturen zwischen 1 und 22°) 17,891 — 0,65598 t + 0,00661 t^2 Maß Schwefelwasserstoffgas. CARIUS (*Ann. Pharm.* 94, 140; *J. B.* 1855, 281).

Schwefel und Kohlenstoff.

A. BAUDRIMONT (*Compt. rend.* 44, 1000; *J. B.* 1857, 120) glaubte beim Ueberleiten von Schwefelkohlenstoffdampf über rothglühenden Platinschwamm oder Bimsstein, bei der Zersetzung des Dampfes in Glühhitze durch Kohle oder Wasserstoff, beim Glühen von Schwefelantimon mit Kohle, bei Einwirkung in Glühhitze von Kohlenoxyd auf Schwefelwasserstoffgas, von Sumpfgas auf schweflige Säure oder Chlorschwefel, bei der Zersetzung des Schwefelcyans durch Hitze eine gasförmige Verbindung von der Zusammensetzung CS erhalten zu haben. BERTHELOT zeigte indessen (*Instit.* 1859, 353; *J. B.* 1859, 83), daß hierbei nicht diese Verbindung entstehe, sondern daß verschiedene Gase, wie Kohlenoxyd, Wasserstoff, in den Apparaten ent-

halten gewesene Luft, auftreten, welche durch Beimischung von Schwefelkohlenstoffdampf die von Baudrimont beobachteten Eigenschaften erhalten haben. — Daß bei mehreren der erwähnten und ähnlichen Vorgängen keine niedere Schwefelverbindung des Schwefelkohlenstoffs gebildet werde, bestätigten: Playfair (*Chem. Soc. Qu. J.* 13, 248; *J. B.* 1860, 82), Husemann (*Ann. Pharm.* 117, 229; *J. B.* 1861, 122), H. Buff u. A. W. Hofmann (*Ann. Pharm.* 113, 129; *J. B.* 1861, 29), Sidot (*Compt. rend.* 69, 1303).

B. *Anderthalbschwefelkohlenstoff, Kohlensesquisulphid.* C^2S^3 (?). — Bei der Einwirkung von Natriumamalgam oder Natrium auf Schwefelkohlenstoff bildet sich nach Löw Natriumkohlensesquisulphid, welches bei der Zersetzung durch Säuren Wasserstoffkohlensesquisulphid liefert; dieses bildet sich auch bei Einwirkung von Phosphorsulphid auf viele organische Substanzen, z. B. Essigsäure (*Zeitschr. Chem.* 10, 20; *J. B.* 1867, 157). Um daraus Anderthalbschwefelkohlenstoff zu erhalten, löst man es in noch feuchtem Zustande im stärksten Ammoniakwasser, leitet in das tiefrothe Filtrat Chlor ein, ohne alles Ammoniak zu zersetzen, befreit das ausgeschiedene Kohlensesquisulphid durch Digeriren mit wässrigem schwefligs. Natron von beigemengtem Schwefel, wäscht mit heißem Wasser, dann mit Weingeist und trocknet.

Amorphes, braunes, geruchloses Pulver, 19,8 Proc. C und 79,3 S enthaltend; berechnet für C^2S^3: 20,0 Proc. C und 80,0 S. Zerfällt beim Erhitzen etwas über 210° in Kohle und Schwefel. Wird von Ammoniak kaum angegriffen, von verdünnter Salpetersäure zu einer Säure oxydirt, deren Barytsalz leicht, deren Silber- und Bleisalz schwer löslich ist; zersetzt sich mit Kalilauge und Barytwasser in Siedhitze zu oxals. Salz und Schwefelmetall. Wenig löslich in Schwefelkohlenstoff. Löw (*Zeitschr. Chem.* 9, 173; *J. B.* 1866, 119). — Die Verbindungen des Anderthalbschwefelkohlenstoffs mit Ammonium und mit den Alkali- und Erdalkalimetallen werden durch Auflösen des Wasserstoffkohlensesquisulphids in Schwefelammonium oder den Lösungen der Schwefelmetalle erhalten. Löw.

C. *Schwefelkohlenstoff.* *Schwefelalkohol, Kohlensulphid.* CS^2.

In den Gasen einer Kloake war wahrscheinlich Schwefelkohlenstoff enthalten. Scanlan u. Anderson (*Chem. Soc. Qu. J.* 3, 13; *J. B.* 1850, 266).

Bildung. Beim Zusammentreffen des Schwefels mit dem Kohlenstoff in der Rothglühhitze, beim Erhitzen von Schwefelcyan, und bei der Destillation von Wachs, Zucker, Harz und anderen organischen Stoffen mit Schwefel. — Ferner bei Einwirkung von Chlorkohlenstoff auf gewisse glühende Schwefelmetalle und beim Erhitzen von Chlorkohlenstoff mit Phosphorsulphid im zugeschmolzenen Rohr auf 200°: $3CCl^4 + 2P^2S^5 = 3CS^2 + 4PSCl^3$. Rathke (*Ann. Pharm.* 152, 200). — Aus einem Gemenge von Schwefel und Kohlenpulver verdampft der Schwefel, bevor die Kohle die zur Verbindung nöthige Temperatur erreicht hat. Clement u. Desormes. — Bei der Bildung eines Moleküls Schwefelkohlenstoff muß Absorption von 19317 Wärmeeinheiten stattfinden, da es bei der Verbrennung um so viel mehr Wärme entwickelt, als seine Bestandtheile für sich. Favre u. Silbermann (*Ann. Chim. Phys.* [3] 34, 450; *J. B.* 1852, 22).

Darstellung. 1. Man leitet Schwefeldampf durch glühende Kohle. — Die Holzkohle muß durch Ausglühen von Wasserstoff und Wasser möglichst befreit sein, weil diese die ersten Antheile des Schwefels in Hydrothion umwandeln. Sie wird in kleinen Stücken oder als sehr grobes Pulver angewandt, weil feines Pulver den Durchgang der Dämpfe hindert. — a. Eine mit Kohle gefüllte Porzellanröhre ist am einen Ende mit einer Vorlage, am anderen mit einer Glasröhre verbunden, welche mit Schwefelstangen gefüllt und mit einem Stöpsel, durch den ein Drath geht, verschlossen ist. Wenn die Porzellanröhre glüht und die Kohle kein Gas mehr entwickelt, schiebt man mittelst des Drathes allmählich eine Schwefelstange nach der anderen in die Porzellanröhre. Clement u. Desormes. — Aehnliche Vorschriften zur Darstellung im Kleinen gaben Brunner (*Pogg.* 17, 84), Pleischl (*Zeitschr. Phys. v. W.* 3, 97), Mulder (*J. Pharm.* 23, 32; *J. pr. Chem.* 13, 444); s. auch Wittstein (*Repert.* 66, 62). —

b. Eine 10 Zoll weite, 24 Zoll hohe, beschlagene, cylindrische, irdene Flasche ist mit Kohle von 1 C.-Zoll Größe gefüllt, und steht unmittelbar auf dem Rost des Windofens, so daß zwischen Flasche und Ofen ein 5 Zoll weiter Feuerraum bleibt. Sie ist unten zur Seite mit einem schief aufwärts aus dem Ofen gehenden Rohr versehen, durch welches der Schwefel eingetragen wird; auf ihrer oberen Oeffnung ist ein irdner Helm mit langem, 2 Zoll weiten Schnabel aufgekittet. Dieser führt die Dämpfe durch eine 4 Fuß lange und 4 Zoll weite Kühlröhre aus Eisenblech in die Vorlage aus Eisenblech. Dieselbe ist mit einem mit Eis gefüllten äußeren Cylinder umgeben. Aus ihr fließt der Schwefelkohlenstoff durch die im Boden angebrachte Röhre ab, welche in eine ganz mit Wasser gefüllte Flasche taucht. Die obere Oeffnung des Kühlcylinders, die weit genug ist, um eine Hand hindurch zu lassen, bleibt immer offen, damit der Dampf nicht durch die Poren der Flasche entweiche. Man erhitzt die ersten 2 Stunden vorsichtig, und erhält dann die Flasche fortwährend in starkem Rothglühen. Alle Viertelstunden wird 1 bis 1½ Pfd. Schwefel durch a eingetragen. Erst 1 St. nach dem ersten Eintragen des Schwefels fängt der Schwefelkohlenstoff an überzugehen, bald in einem anhaltenden Strom. In 12—14 Stunden erhält man mit 50 Pfd. Schwefel, 38 bis 40 Pfd. Schwefelkohlenstoff; ein Theil desselben geht durch die Poren verloren. Schrötter (*Ann. Pharm.* 39, 297). — Nach diesem Princip wird der Schwefelkohlenstoff fabrikmäßig dargestellt, nur daß statt der Thonflasche in der Regel ein gußeiserner, innen mit Thon beschlagener Cylinder angewandt wird. — Die Ausbeute ist am größten bei mittlerer Rothgluth; bei dunkler Rothgluth wird nur wenig Schwefelkohlenstoff erhalten. Sidot (*Compt. rend.* 69, 1303).

2. Man erhitzt in einer irdenen oder Porzellanretorte, die mit Vorstoß und Vorlage versehen ist, Kohle mit solchen Schwefelmetallen, welche den Schwefel nicht zu fest gebunden enthalten. — 4 Th. Schwefelkies oder Kupferkies auf 1 Th. Kohle gepulvert, und gemengt; auch mit Schwefelkies durchdrungenes bituminöses Holz. Lampadius. — Dreifach-Schwefelantimon mit Kohle bedarf starker Hitze und liefert wenig. Clement u. Desormes. Aber 10 Th. desselben mit 1 Th. Schwefel und 3 Th. Kohle liefert neben 1/7 Th. braunem Schwefelantimon, welches das Wasser der Vorlage bedeckt, ein braunes Destillat, welches bei der Rectification 1²/5 Th. Schwefelkohlenstoff giebt. Der Rückstand in der Retorte kann mit frischem Schwefel und Kohle wiederholt benutzt werden. Lampadius (*J. pr. Chem.* 4, 451).

Reinigung. Der nach Weise 1 und 2 erhaltene Schwefelkohlenstoff hält überschüssigen Schwefel gelöst, und außerdem nach Cloez (*Compt. rend.* 69, 1356) Schwefelwasserstoff und knoblauchartig riechende ölige Stoffe, ähnlich denen, welche Girard durch nascirenden Wasserstoff aus Schwefelkohlenstoff erhielt (s. unten). Bei nochmaliger Destillation bleibt der Schwefel und ein Theil dieser Stoffe zurück; ein Theil derselben geht aber in das Destillat über. Man reinigt dieses, indem man wiederholt mit Quecksilber schüttelt, bis dasselbe nicht mehr geschwärzt wird, Sidot, oder indem man mit Sublimatpulver schüttelt, nach 24-stündigem Stehen abgießt und unter Zusatz von 2 Proc. eines geruchlosen Oels aus dem Wasserbade destillirt. Cloez.

Eigenschaften. Wasserhell, sehr flüssig. Spec. Gew. bei 0° = 1,3053 H. L. Buff (*Ann. Pharm., Suppl.* 4, 129; *J. B.* 1866, 18), 1,2931 Pierre (*Ann. Chim. Phys.* [3] 15, 325; *J. B.* 1847 u. 1848, 61), 1,290 Frankenheim (*Pogg.* 72, 178; *J. B.* 1847 u. 1848, 6), 1,272 Berzelius u. Marcet, 1,2693 bei 15°1 (= 1,2905 bei 0° H. Kopp) Gay-Lussac, 1,2661 bei 20° gegen Wasser von derselben Temperatur, Haagen (*Zeitschr. Chem.* 11, 97), 1,265 Couerbe, 1,263

CLUZEL. Erstarrt noch nicht bei — 110° FARADAY *(Phil. Mag. J.* 26, 253) leitet man aber auf seine Oberfläche einen kräftigen Strom trockner Luft, so schlägt sich ein Theil des verdampfenden Schwefelkohlenstoffs schneeartig nieder; die Flüssigkeit erkaltet auf — 17 bis 18°; es bilden sich auf der Oberfläche blumenkohlartige Massen von festem Schwefelkohlenstoff, die in der Flüssigkeit schwimmen. Wenn alle Flüssigkeit verschwunden ist, bleibt die Temperatur bei — 12° constant. Unter der Luftpumpe kann man ihn nicht für sich, wohl aber wenn er mit wasserfreiem Aether gemischt ist, zum Erstarren bringen. Treibt man durch unter Wasser befindlichen Schwefelkohlenstoff einen Luftstrom, so erstarrt das Wasser bald, mitunter auch ein Theil des Schwefelkohlenstoffs, und die ganze Masse kann eine Temperatur von — 13° annehmen. S. übrigens Schwefelkohlenstoffhydrat S. 230. WARTHA *(Deutsche Ges. Ber.* 3, 80). — Siedet unter 0,7558 Meter Druck bei 47°,9 PIERRE, unter 0,7455 Meter Druck bei 47°,7 HAAGEN, unter 0,769 M. Druck bei 46°,2 ANDREWS (*Chem. Soc. Qu. J.* 1, 127; *J. B.* 1847 u. 1848, 89), unter 0,755 Meter Druck bei 46°8 COSSA *(Deutsche Ges. Ber.* 1, 139), unter 0,76 Meter Druck bei 47° H. KOPP *(Ann. Pharm.* 96, 305), bei 46°,6 GAY-LUSSAC, bei 46°,2 REGNAULT, bei 46° H. L. BUFF. Spannkraft des Dampfes s. REGNAULT (*Mém. de l'Acad. de Paris* 26; *J. B.* 1861, 39). — Der völlig reine Schwefelkohlenstoff riecht angenehm ätherisch, SIDOT, CLOEZ, der gewöhnliche unangenehm gewürzhaft, knoblauchartig. Sein Dampf bringt beim Einathmen Gefühllosigkeit, zugleich aber anderweitige nachtheilige Wirkungen hervor. — Luft mit 1/20 Volum Schwefelkohlenstoffdampf wirkt tödtlich auf Säugethiere, Vögel, Reptilien. CLOEZ (*Compt. rend.* 63, 185; *J. B.* 1866, 120). — Schmeckt kühlend und zugleich feurig scharf und gewürzhaft. — Sehr brennbar. Löst sich nicht merklich in Wasser, ertheilt ihm aber seinen Geruch. — Fester Schwefelkohlenstoff hält sich ziemlich lange an der Luft, riecht aromatisch, ist schwerer entzündlich als flüssiger. WARTHA. — Spec. Gew. des Dampfes = 2,6447, GAY-LUSSAC, = 2,668. COUERBE.

			BERTHOLLET, THÉNARD u. VAUQUELIN.	BERZELIUS u. MARCET.	COUERBE.		Maß.	Sp.G.
C	12	15,79	14,5	15,17	16,205	Kohlenstoffdampf	1	0,83112
2S	64	84,21	85,5	84,83	83.795	Schwefeldampf	2	4,42256
CS^2	76	100,00	100,0	100,00	100,000	Schwefelkohlenstoffd.	2	5,25368
							1	2,62684

[Ein Aequivalent CS^2 = 38.]

Zersetzungen. 1. In zugeschmolzenen Röhren dem Sonnenlicht ausgesetzt, färbt sich Schwefelkohlenstoff gelblich und scheidet einen braunen, in Wasser, Weingeist, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff unlöslichen, in siedender Kalilauge unter Zersetzung löslichen Körper aus, wahrscheinlich Anderthalb-Schwefelkohlenstoff, welcher die Wandungen der Röhren überzieht und dadurch weitere Einwirkung hindert; zugleich geht Schwefel in Lösung. Bei Gegenwart von Wasser findet die Hinderung der Lichtwirkung nicht statt, und es bilden sich neben größeren Mengen des braunen Körpers etwas Ameisensäure und Schwefelwasserstoff. $CS^2 + 2H^2O = H.O.CHO + H^2S + S$. LÖW *(Zeitschr. Chem.* 11, 622; *J. B.* 1868, 162). — 2. Durch starke Hitze wird er in seine Bestandtheile zerlegt. Eine elektrisch-glühende Platinspirale zersetzt ihn langsam in Kohle und Schwefel, eine Eisenspirale leicht zu Schwefeleisen und Kohle. H. BUFF u. A. W. HOFMANN *(Ann. Pharm.* 113, 129; *J. B.* 1860, 29). — Bei derselben Temperatur, bei der die Bildung des Schwefelkohlenstoffs aus seinen Elementen beginnt, beginnt er auch sich in Schwefel und Kohle zu zer-

setzen. BERTHELOT (*Bull. soc. chim.* [2] 11, 450; *J. B.* 1868, 161). Beim Ueberleiten über glühende Kohlen zersetzt sich der Schwefelkohlenstoff theilweise. SIDOT. S. auch STEIN (*J. pr. Chem.* 106, 316). — 3. Durch den Strom von 900 bis 950 Bunsen'schen Elementen wird er nicht verändert. LAPSCHIN u. TICHANOWITSCH (*N. Petersb. Akad. Bull.* 4, 81; *J. B.* 1861, 51). — 4. Er entzündet sich schon unter 100° LAMPADIUS (*J. pr. Chem.* 4, 391), bei 149° FRANKLAND (*Chem. News* 6, 3; *J. B.* 1862, 691), bei 360° BERZELIUS u. MARCHAND, an der Luft und verbrennt mit blauer, nach VAUQUELIN u. ROBIQUET mit weißer und purpurrother Flamme. In Sauerstoffgas verbrennt er mit einer Feuerentwicklung, die Platindrath zum Schmelzen bringt. BERZELIUS u. MARCET. Sein Dampf mit Sauerstoffgas gemengt, im Volta'schen Eudiometer durch den elektrischen Funken entzündet, verpufft äußerst heftig. Die Producte sind Kohlensäure und schweflige Säure, auch, bei zu wenig Sauerstoffgas, Kohlenoxydgas. BERZELIUS u. MARCET. — Er ist weit entzündlicher als Aether; eine glühende Kohle, in diesem abgelöscht, ohne ihn zu entzünden, vermag noch Schwefelkohlenstoff zu entflammen. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 49, 486; *J. B.* 1857, 120). — Wasserstoffgas mit 3 Proc. Schwefelkohlenstoff entzündet sich bei 215°, Kohlenoxydgas mit derselben Menge bei 210°; Spuren von Aethylen, schon 0,1 Proc., heben die Leichtentzündlichkeit dieser Gasgemenge auf. FRANKLAND. — Bei der Verdampfung des Schwefelkohlenstoffs in Luft, welche Wasserdampf und Ammoniak enthält, bilden sich dichte Nebel und verschiedene Oxydationsproducte. MILLON (*Compt. rend.* 51, 249; *J. B.* 1860, 82). — 5. Durch nascirenden Wasserstoff, der beim Eintragen von gekörntem Zink in Schwefelkohlenstoff und Uebergießen mit Salzsäure durch die im Schwefelkohlenstoff sich lösende Säure langsam entwickelt wird, entsteht unter Schwefelwasserstoffentwicklung ein Körper von der Zusammensetzung CH^2S, wahrscheinlich Disulphomethylen, $C^2H^4S^2$. GIRARD (*Compt. rend.* 43, 396; *J. B.* 1856, 294. — *Compt. rend.* 70, 625). — Bei der Elektrolyse von destillirtem Wasser, welchem Schwefelkohlenstoff zugesetzt ist, bilden sich, auch wenn die Elektroden mit letzterem nicht unmittelbar in Berührung sind, am positiven Pol Schwefelsäure und Kohlensäure, am negativen Pol Schwefelwasserstoff und Kohlenwasserstoff. BECQUEREL (*Compt. rend.* 56, 237; *J. B.* 1863, 116). — Leitet man ein Gemisch von Wasserstoffgas und Schwefelkohlenstoffdampf über erhitzten Platinschwamm, so wird Schwefelwasserstoff gebildet und Kohle abgeschieden. Beim Erhitzen des Gasgemisches ohne Platinschwamm entsteht kein Schwefelwasserstoff. COSSA (*Deutsche Ges. Ber.* 1, 117). — 6. Beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 150° werden Kohlensäure und Schwefelwasserstoff erzeugt. SCHLAGDENHAUFFEN (*J. Pharm.* [3] 29, 401; *J. B.* 1856, 293). — Längere Zeit unter Wasser in lufthaltigen Gefäßen aufbewahrt, färbt er sich gelb, und oxydirt sich zum Theil zu Kohlensäure und zu Schwefelsäure. BERZELIUS. Erhitzt man in einer zugeschmolzenen Glasröhre Wasser mit etwas Schwefelkohlenstoff immer stärker, so wird es erst milchig, dann klar, mit erst grünlicher, dann immer dunklerer, zuletzt fast schwarzer Färbung; der Schwefelkohlenstoff erhebt sich über das Wasser und verdampft dann. Beim Erkalten geht die grüne Farbe des Wassers in Gelblich über, und der Schwefelkohlenstoff senkt sich wieder unter dasselbe. Hält das Wasser chlors. Kali gelöst, so färbt es sich bei stärkerem Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff citronengelb, braust auf, und setzt einen ölartigen Tropfen ab, der bei stärkerem Erhitzen unter Ausscheidung von geschmolzenem Schwefel verschwindet. Beim Erkalten zeigt sich der Schwefelkohlenstoff zerstört, und auch das chlors. Kali schießt nicht mehr an. Beim Oeffnen der Röhre dringt das Gas (kohlensaures?) mit starker Explosion aus, und das Wasser reagirt stark sauer. CAGNIARD DE LA TOUR (*Ann. Chim. Phys.* 23, 267).

7. Mit Borsäure und bors. Salzen giebt er in der Glühhitze Schwefelbor. — 8. Kaltes Vitriolöl zersetzt den Schwefelkohlenstoff in Schwefel und Kohlenstoff, der die untere Schicht des Vitriolöls schwärzt. Die Dämpfe beider Körper, gleichzeitig durch ein glühendes Porzellanrohr geleitet, liefern Kohlenoxyd (keine Kohlensäure), schweflige Säure, Hydrothion und Schwefel. BRAULT u. POGGIALE (*J. Pharm.* 21, 137). — Wasserfreie Schwefelsäure bildet bei gelindem Erwärmen mit Schwefelkohlenstoff Kohlenoxysulphid, schweflige Säure und Schwefel. ARMSTRONG.

9. Wird Schwefelkohlenstoffdampf mit Schwefelwasserstoff über dunkelrothglühende Kupfer- oder Eisenspäne geleitet, so entstehen Schwefelkupfer oder Schwefeleisen, Kohle, Naphtalin, empyreumatisches Oel, Aethylen, Sumpfgas, Wasserstoffgas. Es bildet sich mehr Aethylen, wenn Kohlenoxydgas zugesetzt ist. — Phosphorwasserstoff wirkt ähnlich wie Schwefelwasserstoff. — Schwefelkohlenstoffdampf und Wasserdampf über dunkel rothglühendes Eisen geleitet, gaben Sumpfgas und etwas durch Brom verdichtbaren Kohlenwasserstoff. — Mit Arsenwasserstoff und (phosphorhaltigem) Jodwasserstoff bildet sich etwas Sumpfgas. — Wasserstoff und Chlorwasserstoff wirken dabei nicht ein. — Ammoniakgas veranlaßt nicht die Bildung von Kohlenwasserstoffen. — Beim Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit Zink und Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 275° bilden sich Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Wasserstoff und etwas Sumpfgas. — Kupfer und Wasser wirken bei 250° nicht merklich ein: mit Jodkalium und Wasser mit oder ohne Zusatz von Kupfer wird er zersetzt, ohne Kohlenwasserstoffe zu bilden. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 53, 69; *J. B.* 1858, 21[illegible]).

10. Mit Brom und Wasser bildet er nach mehrmonatlichem Stehen Kohlenstoffsulphoxybromid. BERTHELOT. — Brom allein wirkt selbst in Rothgluth nicht auf Schwefelkohlenstoff, KOLBE. BOLAS u. GROVES; aber bei Gegenwart von Jod oder von Antimonbromür, z. B. beim Erhitzen einer Mischung von 2 Th. Schwefelkohlenstoff, 14 Th. Brom und 3 Th. Jod im geschlossenen Rohr auf 150°, bildet es Tetrabromkohlenstoff. BOLAS u. GROVES (*Deutsch. Ges. Ber.* 3, 508). — Trocknes Chlorgas bildet bei mehrwöchentlicher Einwirkung auf Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur Chlorschwefel und Chlorschwefelkohlenstoff; beim Durchleiten von Schwefelkohlenstoffdampf mit Chlorgas durch ein glühendes, mit Porzellanscherben gefülltes Porzellanrohr entstehen Chlorschwefel und Chlorkohlenstoff, CCl^4. KOLBE (*Ann. Pharm.* 45, [illegible]). — Der Dampf des Schwefelkohlenstoffs verpufft mit Unterchlorigsäuregas zu Kohlensäure, Schwefelsäure, Chlorschwefel und Chlor: wässrige unterchlorige Säure erzeugt Kohlensäure, Schwefelsäure, Salzsäure und Chlor. BALARD. — Jodsäure, Bromsäure, jods., broms., chlors., unterchlorigs. Alkalien in wässriger Lösung mit Schwefelkohlenstoff im zugeschmolzenen Rohr erhitzt oxydiren unter Bildung von Jod- und Bromwasserstoff, oder Jod-, Brom-, Chlormetallen. SCHLAGDENHAUFFEN (*J. Pharm.* [3] 34, 175). Vergl. I, 2, 225. — Dreifach-Chlorjod zersetzt schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Heftigkeit zur braunrothen Flüssigkeit, welche Chlorschwefel, Kohlensuperchlorid und krystallisirbaren Chlorjod-Chlorschwefel, $JCl^3,2SCl^2$, enthält. R. WEBER (*Berl. Akad. Ber.* 1866, 348; *J. B.* 1866, 138). — Fünffach-Chlorphosphor bildet nach CARIUS (*Ann. Pharm.* 113, 193) Chlorschwefelkohlenstoff, $CSCl^2$, nicht diese Verbindung, sondern Chlorkohlenstoff und Chlorschwefelphosphor: $CS^2 + 2PCl^5 = CCl^4 + 2PSCl^3$. RATHKE (*Zeitschr. Chem.* 13, 57). Die Einwirkung findet noch nicht bei 100° im geschlossenen Rohr, sondern erst in höherer Temp[illegible]

ratur statt. A. W. HOFMANN. — Mit Antimonchlorid zersetzt der Schwefelkohlenstoff sich unter Erhitzung zu Chlorkohlenstoff, Schwefel und Antimonchlorür; auch bildet sich durch Einwirkung des Schwefels auf das Antimonchlorid etwas Chlorschwefel. $CS^2 + 2SbCl^5 = CCl^4 + 2SbCl^3 + 4S$. A. W. HOFMANN (*Ann. Pharm.* 115, 264; *J. B.* 1860, 391). HUSEMANN (*Ann. Pharm.* 117, 229; *J. B.* 1861, 122).

11. Salpetersäuredampf, mit Schwefelkohlenstoffdampf durch eine glühende Röhre geleitet, oxydirt die Bestandtheile desselben. SCHLAGDENHAUFFEN. — Wird Schwefelkohlenstoff, mit dem dreifachen Maß Salpetersäure in ein Rohr eingeschlossen, das nur zu $^1/_5$ davon erfüllt wird, dem Sonnenlicht ausgesetzt, so bildet sich Untersalpetersäure und nach mehrwöchentlicher Einwirkung im oberen Theil des Rohrs ein Krystallanflug, der sich wieder löst und sich erneuert. Oft entsteht Explosion. TIFFEREAU (*Compt. rend.* 39, 692; *J. B.* 1854, 308). — Schwefelkohlenstoffdampf auf glühend geschmolzenes salpeters. oder salpetrigs. Kali geleitet, bildet unter Entwicklung von Kohlensäure und salpetrigen Dämpfen Schwefelcyankalium und schwefels. Kali. Schwefelkohlenstoff, mit wässrigem salpetrigs. Kali oder Bleioxyd im zugeschmolzenen Glasrohr auf 160° erhitzt, bildet Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Schwefelcyanmetall. Mit Salpetrigsäureäther entsteht in gleicher Weise Schwefelcyanäthyl; auf organische Nitroverbindungen wirkt er in ähnlicher Weise reducirend, wie Schwefelwasserstoff. SCHLAGDENHAUFFEN. — Schwefelkohlenstoffdampf mit trocknem Ammoniakdampf durch eine rothglühende Röhre geleitet, bildet Schwefelwasserstoff und Schwefelcyanwasserstoff; dasselbe findet statt beim Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit weingeistigem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr. Bei Anwendung von Aminbasen oder Amiden statt des Ammoniaks findet unter Bildung der den Umständen entsprechenden organischen Verbindungen eine ähnliche Zersetzung statt. SCHLAGDENHAUFFEN. Bei längerem Stehen mit wässrigem Ammoniak löst sich Schwefelkohlenstoff zur dunkelbraunrothen Flüssigkeit, welche Schwefelkohlenstoff-Schwefelammonium und Schwefelcyanammonium enthält. Wahrscheinlich: $4NH^3 + 2CS^2 = (NH^4)^2.S^2.CS + NH^4.S.CN$. Bei Anwendung von weingeistigem Ammoniak soll sich statt dessen Schwefelwasserstoff-Schwefelcyanammonium bilden. ZEISE (*Schw.* 41, 171). — Beim Mischen von Schwefelkohlenstoff mit weingeistigem Ammoniak entstehen Schwefelammonium und Schwefelcyanammonium. $CS^2 + 4NH^3 = NH^4.S.CN + (NH^4)^2S$. MILLON (*J. Pharm.* [3] 38, 401; *J. B.* 1860, 237). — Es entsteht sulphocarbamins. Ammoniak. $CS^2 + 2NH^3 = NH^4.S.CS.NH^2$. Aehnlich wirken die Aminbasen; Amylamin z. B. bildet amylsulphocarbamins. Amylamin. A. W. HOFMANN (*Chem. Gaz.* 1858, 398; *J. B.* 1858, 333). — Bei Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf wässriges Schwefelammonium und Ammoniak entsteht Schwefelkohlenstoff-Schwefelammonium, welches bei 90 bis 100° in Schwefelwasserstoff und Schwefelcyanammonium zerfällt. $CS^2 + (NH^4)^2S = (NH^4)^2.S^2.CS = NH^4.S.CN + 2H^2S$. GÉLIS (*J. Pharm.* [3] 39, 95; *J. B.* 1861, 340). — Weingeistiges Ammoniak mit einigen Tropfen Bleizuckerlösung versetzt, dient zur Erkennung von Schwefelkohlenstoff in Gasgemengen, indem schwefelkohlenstoffhaltige Gase beim Durchleiten durch die Flüssigkeit einen anfänglich gelbrothen, dann schwarzen Niederschlag erzeugen. HERZOG (*Chem. Centr.* 1861, 1; *J. B.* 1860, 82).

12. Erhitztes Kalium entzündet sich im Schwefelkohlenstoffdampf mit röthlicher Flamme und überdeckt sich mit einer schwärzlichen Kruste, die sich in Wasser unter Abscheidung von Kohle zur schwarzen, kohlenstoffhaltigen Flüssigkeit löst. BERZELIUS. — Natriumamalgam wirkt auf Schwefelkohlenstoff unter Erwärmung ohne Gasentwicklung ein, Verbindungen

mit geringem Schwefelgehalt bildend. Nach beendeter Einwirkung erhält man durch Weingeist eine schwarze Lösung, die Schwefelquecksilber, dann Quecksilber absetzt und beim Abdestilliren eine schwarze amorphe Masse, $Na^2C^6S^3$, hinterläßt, mit Kupfersalzen braunen, mit Bleisalzen fast schwarzen, mit salpeters. Silber hellbraunen Niederschlag von entsprechender Zusammensetzung gebend. Die weingeistige Lösung setzt nach längerer Zeit schwarzen, in Wasser mit tief indigblauer Farbe löslichen Niederschlag, NaC^4S, ab, während $Na^2C^{10}S^5$ in Lösung bleibt. Beim Eintragen der drei Verbindungen in verdünnte Salzsäure scheinen sie die entsprechenden Wasserstoffverbindungen zu bilden; mit concentrirter Salzsäure entwickeln sie Schwefelwasserstoff. HERMANN (*J. pr. Chem.* 79, 448; *J. B.* 1860, 397). — Nach mehrtägiger Einwirkung von Natriumamalgam auf Schwefelkohlenstoff bildet sich auf Wasserzusatz blutrothe Lösung, wahrscheinlich ein Sulphosalz haltend, das auch in Weingeist löslich ist und mit Säuren gelbe, in Schwefelkalium mit rother Farbe lösliche Flocken ausscheidet. GUIGNET (*Bull. soc. chim.* 1861, 111; *J. B.* 1861, 122). — Schüttelt man halbflüssiges Natriumamalgam unter Abkühlung mit allmählich zugesetztem Schwefelkohlenstoff, bis auf weiteren Zusatz keine Erwärmung mehr erfolgt, löst in Wasser und fällt aus dem dunkelrothen Filtrat das Quecksilber durch eingeleitetes Schwefelwasserstoffgas, so giebt die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Lösung beim Eingießen in verdünnte Salzsäure rothen, flockigen, zusammenballenden Niederschlag von Wasserstoffkohlensesquisulphid. $4CS^2 + Na^6Hg = (Na^2C^2S^3)^2,Na^2HgS^2$; $(Na^2C^2S^3)^2,Na^2HgS^2 + H^2S = HgS + 2(Na^2C^2S^3,NaHS)$; $Na^2C^2S^3,NaHS + 3HCl = 3NaCl + H^2S + H^2C^2S^3$. Natrium, mit Schwefelkohlenstoff im zugeschmolzenen Rohr auf 140 bis 150° erhitzt, bildet Schwefelnatrium und Natriumkohlensesquisulphid. LÖW (*Pharm. Vierteljahrsschr.* 14, 483; *J. B.* 1865, 140. — *Zeitschr. Chem.* 9, 173; *J. B.* 1866, 119). — Natriumamid bildet bei gelindem Erhitzen mit Schwefelwasserstoffdampf Schwefelcyannatrium, oft unter Erglühen. $NH^2Na + CS^2 = Na.S.CN + H^2S$. BEILSTEIN u. GEUTHER (*Ann. Pharm.* 108, 88; *J. B.* 1858, 119).

13. In den wässrigen Alkalien löst der Schwefelkohlenstoff sich allmählich zur braunen Flüssigkeit unter Bildung von kohlens. Alkali und Schwefelkohlenstoff-Schwefelmetall. $6KHO + 3CS^2 = K^2.O^2.CO + K^2.S^2.CS + 3H^2O$. BERZELIUS. — Schwefelkohlenstoff-Schwefelkalium bildet mit Natriumamalgam niedere Schwefelungsstufen des Kohlenstoffs. LÖW. — Mit weingeistigem Kali bildet er xanthons. Kali, ZEISE; eben so mit Kaliumalkoholat. SCHLAGDENHAUFFEN. — Die Bildung von xanthons. Kali dient zur Erkennung geringer Mengen Schwefelkohlenstoff in Gasen oder Flüssigkeiten. Man behandelt dieselben mit weingeistigem Kali, läßt bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten und setzt Kupferoxydsalz hinzu, welches mit xanthons. Kali gelben Niederschlag bildet. A. VOGEL (*Ann. Pharm.* 86, 369; *J. B.* 1853, 643). — Schüttelt man in Wasser suspendirten Schwefelkohlenstoff mit Bariumhyperoxyd, so löst sich letzteres zur gelben Flüssigkeit, die sich bald durch Ausscheidung von kohlens. Baryt trübt unter Bildung von Zweifach-Schwefelbarium. Wahrscheinlich bildet sich zuerst eine Verbindung von Schwefelkohlenstoff mit Bariumhyperoxyd, die mit Barythydrat sich wieder zersetzt. $Ba.O^2.CS^2 + Ba.O^2.H^2 = Ba.O^2.CO + BaS^2 + H^2O$. BRODIE (*Pogg.* 121, 372; *J. B.* 1863, 319). — In der Glühhitze bildet Schwefelkohlenstoffdampf mit Baryt, Strontian, Kalk Gemenge von 2 At. Schwefelmetall und 1 At. kohlens. Salz. $3BaO + CS^2 = 2BaS + Ba.O^2.CO$. Dagegen bildet er mit gelinde glühendem kohlens. Kali unter Entwicklung von Kohlensäure ein braunschwarzes geschmolzenes Gemenge von Dreifach-Schwefelkalium und Kohle. $2K^2.O^2.CO + 3CS^2 = 3CO^2 + 2K^2S^3 + 2C$. BERZELIUS. — Auf die kohlens. Erdalkalien wirkt Schwefelkohlenstoff in der Glühhitze kaum ein; gemischt mit Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure bildet er schon in dunkelster Rothgluth Schwefelmetall, wahrscheinlich in Folge der bei Gegenwart dieser Gase zuerst stattfindenden Bildung

Schwefel, Schwefelwasserstoff oder anderen schwefelhaltigen Gasen. Die schwefels. Erdalkalien werden viel langsamer zu Schwefelmetall reducirt. SCHÖNE (*Pogg.* 112, 193; *J. B.* 1861, 122). S. auch H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Compt. rend.* 35, 261; *J. B.* 1852, 715). — Magnesia und Thonerde geben beim Glühen in Schwefelkohlenstoffdampf Schwefelmagnesium und Schwefelaluminium. FRÉMY (*Compt. rend.* 35, 27; *J. B.* 1852, 341).

14. Durch siedendes übermangans. Kali wird Schwefelkohlenstoff zu Schwefelsäure und Kohlensäure oxydirt. CLOEZ u. GUIGNET (*Compt. rend.* 46, 1110; *J. B.* 1858, 590). — Chromsäure und deren Salze, übermangans., molybdäns., wolframs., titans., vanads. Alkalien werden beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff und Wasser im zugeschmolzenen Rohr zu den entsprechenden Oxyden reducirt. Arsenige Säure, Arsensäure und deren Salze geben Schwefelarsen. SCHLAGDENHAUFFEN. — In der Glühhitze geben die metalls. Alkalien die Schwefelverbindungen der in ihnen enthaltenen Metalle, unter Bildung von Kohlensäure, Schwefelwasserstoff (bei Wassergehalt) und mitunter von schwefliger Säure. W. MÜLLER (*Pogg.* 127, 404; *J. B.* 1866, 120).

15. Die meisten Oxyde schwerer Metalle werden durch Glühen in Schwefelkohlenstoffdampf unter Bildung von Kohlensäure und schwefliger Säure in, oft krystallische, Schwefelmetalle verwandelt. BERZELIUS u. MARCET. SCHLAGDENHAUFFEN. Viele Metallsalze erleiden gleiche Umwandlung. W. MÜLLER. — Schon beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff im zugeschmolzenen Rohr geben mehrere Metalloxyde und wasserfreie Metallsalze bei 250°, wässrige Metallsalzlösungen und in Wasser vertheilte Metalloxyde bei 200° Schwefelmetalle. SCHLAGDENHAUFFEN. Chlorkupfer wird bei 250° kaum, Jodkupfer bei 300° gar nicht zersetzt. Kupferpulver wirkt bei 200° langsam, bei 250° rascher ein, Halbschwefelkupfer und geschwefelten Kohlenstoff bildend, der nach Behandlung der Masse mit Salpetersäure in schwarzen Flocken zurückbleibt, die nach dem Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff gegen 20 Proc. Schwefel halten. Durch Wasserstoff reducirtes Eisen zersetzt den Schwefelkohlenstoff bei 250 bis 270°. Das Zersetzungsproduct entwickelt mit Salzsäure Schwefelwasserstoff und läßt bräunlichschwarze, flockige, unter dem Mikroskop schwach krystallisch erscheinende Masse mit 35 Proc. Schwefel und 15 Proc. Eisen zurück, wahrscheinlich eine Verbindung von Eisen mit einer niederen Schwefelungsstufe des Kohlenstoffs. MERZ u. WEITH (*Zeitschr. Chem.* 11, 513; 12, 241). — Eisenfeile wirkt trocken bei 220° nicht ein, bei Gegenwart von Wasser schon bei 100°, unter Anderem Ameisensäure und Methylensulphid bildend. LÖW. — Ueber eine zur völligen Zersetzung nicht hinreichende Menge rothglühenden Eisens oder Kupfers geleitet, verwandelt sich der Schwefelkohlenstoff in eine rosenfarbige, scharf schmeckende, sehr flüchtige Flüssigkeit. Das Kupfer ist in Schwefelkupfer verwandelt und nach CLUZEL, nicht nach BERTHOLLET, THÉNARD u. VAUQUELIN, mit einer kohligen Materie überzogen. — Nach BECQUEREL soll eine Kupferplatte, die in einem zugeschmolzenen Glasrohr in Schwefelkohlenstoff und darüber geschichtetes wässriges salpeters. Kupferoxyd eintaucht, Absatz von Kohle in metallglänzenden Blättchen an den Wänden der Röhre veranlassen. Nach WÖHLER (*Pogg.* 17, 482) ist dieser Absatz nicht Kohle, sondern Schwefelkupfer, von im Schwefelkohlenstoff gelöstem Schwefel herrührend, daher auch ohne Zusatz von salpeters. Kupferoxyd entstehend. — Nach LIONNET (*Compt. rend.* 63, 213; *J. B.* 1866, 111) findet beim Eintauchen eines mit Zinnfolie spiralig umwickelten Platin- oder Goldblechs in Schwefelkohlenstoff Bildung von Schwefelzinn und krystallischem Kohlenstoff statt.

16. Schwefelkohlenstoff giebt beim Erhitzen mit Weingeist auf 300° Spuren von gasförmigen Umsetzungsproducten. LADENBURG (*Deutsche Ges. Ber.* 2, 271).

17. Mit Zinkäthyl erhitzt er sich von selbst zum Sieden; es entweichen Schwefelwasserstoff und Aethylen mit Schwefelkohlenstoffdampf und etwas Kohlensäure. Hauptproduct der Umsetzung wird wahrscheinlich nach der Gleichung: CS^2 +

$Zn(C^2H^5)^2$ = $C(C^2H^5)^2S,ZnS$ gebildet. Aehnlich ist die Einwirkung auf Zinkmethyl. GRABOWSKI (*Wien. Akad. Ber.* 53, 2, 76; *J. B.* 1866, 503).

Verbindungen. a. Mit Wasser. Beim Verdunsten von Schwefelkohlenstoff an feuchter Luft bildet sich eine krystallische Verbindung mit Wasser. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 46, 490; *J. B.* 1856, 293). — Leitet man einen kräftigen Luftstrom auf Schwefelkohlenstoff, so entsteht durch die Verdunstung desselben eine Kälte von — 20° und es bleibt ein krystallisirtes Hydrat, $2CS^2,H^2O$, zurück. Es ist nicht erforderlich, den Luftstrom künstlich feucht zu machen. DUCLAUX (*Compt. rend.* 64, 1099; *J. B.* 1867, 158). — Weiße Krystallschuppen, bei gewöhnlicher Temperatur schmelzend. BERTHELOT, bei — 3° zerfallend, eben so leicht entzündlich wie Schwefelkohlenstoff. DUCLAUX. Enthält 73 Proc. Schwefelkohlenstoff, BERTHELOT, im Mittel 89,4 Proc., berechnet für $2CS^2,H^2O$ = 89,41 Proc. Schwefelkohlenstoff und 10,59 Proc. Wasser. DUCLAUX. Vergl. I, 2, 224.

b. Mit tropfbarer Kohlensäure nach jedem Verhältniß mischbar. THILORIER.

c. Mit Phosphor. Schwefelkohlenstoff löst sein 8-faches, TROMMSDORFF, sein 17- bis 18-faches, A. VOGEL (*N. Repert. Pharm.* 17, 449), sein 20-faches, BÖTTGER, Gewicht Phosphor auf, ohne fest zu werden. — Der amorphe Phosphor ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, SCHRÖTTER, die dem Phosphor beigemengte weiße Phosphorsubstanz ebenfalls. BÖTTGER. — Die Lösung entzündet sich bei um so niedrigerer Temperatur, je mehr Phosphor sie enthält, BÖTTGER; bei 27° und bei Zusatz von Jod oder Chlor, welche sich mit dem Phosphor unter Wärmeentwicklung verbinden, augenblicklich. BREWSTER. Mit der Auflösung benetztes Papier entzündet sich nach einigen Minuten von selbst, LAMPADIUS (sofern der Phosphor nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs fein vertheilt zurückbleibt); dasselbe entzündet sich beim Eintauchen in Salpetersäure. BREWSTER. Die mit chlors. Kali gemengte Lösung verpufft heftig beim Reiben und entzündet sich durch Vitriolöl. BREWSTER. Die Auflösung von 6 Th. Phosphor in 1 Th. Schwefelkohlenstoff setzt bei — 2,5° Krystalle ab. TROMMSDORFF. Weingeist schlägt den Phosphor nieder. BERZELIUS. — Mit 21 Th. Phosphor gerinnt 1 Th. Schwefelkohlenstoff zu einer Gänsefett-ähnlichen Masse, die sich selten auf Glas oder Metall, aber in einigen Secunden auf Fließpapier entzündet. BÖTTGER. — Vergl. LAMPADIUS (*A. Gehl.* 2, 195); TROMMSDORFF (*A. Tr.* 17, 1, 35); BREWSTER (*Edinb. Phil. J.* 5, 222; *Schw.* 33, 121); BÖTTGER (*Schw.* 68, 138; *J. pr. Chem.* 12, 360). — Die Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff fällt aus Kupferlösung Phosphorkupfer, aus alkalischer Zinklösung Phosphorzink. NICKLÈS (*J. Pharm.* [4] 9, 99).

d. Mit Schwefel. Der gewöhnliche rhombische Schwefel löst sich unter Temperaturerniedrigung in Schwefelkohlenstoff. 20 Th. Schwefelpulver in 50 Th. Schwefelkohlenstoff von 22° geschüttet, kühlen ihn um 5° ab. COSSA. — Bei der Lösung von 1 Gramm rhombischem Schwefel findet Absorption von 1,… Wärmeeinheiten statt. BERTHELOT (*Compt. rend.* 70, 943). — 100 Th. Schwefelkohlenstoff lösen bei $t^0 = 22{,}13 + 0{,}58874t + 0{,}017337t^2 - 0{,}0004563\ldots$ Theile Schwefel, gefunden: bei 0° = 23,99 Th., bei 15° = 37,15 Th., bei 55° = 181,34 Th. COSSA (*Deutsche Ges. Ber.* 1, 138). — 100 Th. Schwefelkohlenstoff lösen bei 12° = 35 Th., CH. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, bei 1… = 38,7 Th., beim Siedepuncte 73,46 Th. Schwefel. PAYEN (*Compt. rend.* … 456; *J. B.* 1852, 334). — Ueber das Verhalten der anderen Modificationen des Schwefels. s. diese. — Die gesättigte Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff siedet bei 55°. COSSA. — Der gelöste Schwefel bleibt beim Verbrennen an der Luft zurück, wird durch Zusatz von Aether, Weingeist oder heißem wässrigen Alkali ausgeschieden, beim Schütteln mit Blei- oder Silberamalgam

gam oder mit Quecksilber durch Bildung von Schwefelmetall entfernt. Berzelius.

e. Mit Schwefelsäure. Wasserfreie Schwefelsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzend auf trocknen Schwefelkohlenstoff, sondern bildet eine an der Luft rauchende Lösung, die bei Anwendung gleicher Theile beim Erkalten zur verfilzten Krystallmasse erstarrt, an der Luft zerfließend und Schwefelkohlenstoff abscheidend. Geuther (*Ann. Pharm.* 109, 71; *J. B.* 1858, 85). — Bei 30° sind Schwefelkohlenstoff und flüssiges Schwefelsäureanhydrid in jedem Verhältniß mischbar; bei 15° nimmt jede der Flüssigkeiten nur etwa 1/8 der andern auf. Eine Mischung aus gleichen Theilen beider siedet bei 34°. Schwefelkohlenstoff und wasserfreie Schwefelsäure wirken zersetzend auf einander, (vergl. I, 2, 232), besonders bei Gegenwart geringer Mengen von Schwefelsäurehydrat; es scheidet sich allmählich eine braune Masse ab. Schultz-Sellack (*Pogg.* 139, 484).

f. Mit Schwefelwasserstoff. — g. Mit Wasserstoffschwefel. Gore. — h. Mit Jod. — i. Mit Brom. — k. Schwefelkohlenstoff löst die Jod-, Brom- und Chlor-Verbindungen von Phosphor, Schwefel, Selen, Arsen, Antimon, die Chloride von Zinn und Titan. Die Sauerstoff-, Jod-, Brom-, Chlor-, Fluor-Verbindungen der meisten Metalle und alle Sauerstoffsalze sind unlöslich darin. Gore (*Phil. Mag J.* [4] 30, 414; *J. B.* 1865, 42). — l. Mit Chlorstickstoff. — m. Mit Ammoniak. — n. Mit Schwefelmetallen (I, 2, 252). — o. Mit Triäthylphosphin verbindet sich der Schwefelkohlenstoff, beim Mischen der unverdünnten Substanzen mit Explosion, zu carmoisinrothen Krystallen, $P(C^4H^5)^3,CS^2$. Geringe Mengen von Schwefelkohlenstoff können auf diese Weise in Gasen oder Flüssigkeiten entdeckt werden. A. W. Hofmann (*Chem. Gaz.* 1858, 398; *J. B.* 1858, 333). — p. Mit Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen, Campher, Harzen.

D. *Schwefelhaltige Kohle.* Die Kohle, welche zur Darstellung 1 des Schwefelkohlenstoffs gedient hat, hält etwas Schwefel so innig gebunden, daß er sich nicht durch Glühen entwickeln läßt. Clement u. Desormes, Berzelius. Dieselbe Substanz erhält man, wenn man Schießpulver mit Wasser auszieht und aus dem Rückstande den Schwefel durch Hitze zu entfernen sucht. Proust. Berzelius betrachtete sie als ein Supercarburet des Schwefels.

Beim Erhitzen von Fünffach-Schwefelphosphor mit vielen organischen Substanzen, insbesondere mit Essigsäure, bleibt nach dem Abdestilliren der flüchtigen Zersetzungsproducte ein zäher Rückstand, der, mit Wasser und verdünnter Natronlauge gewaschen und getrocknet, an Schwefelkohlenstoff unreines Wasserstoffkohlensesquisulphid abgiebt, während ein Körper von der ungefähren Zusammensetzung C^4S zurückbleibt (gefunden: 40,52 Proc., berechnet: 40,00 Proc. S), der beim Erhitzen sich in Kohle und Schwefel zersetzt, in warmem Vitriolöl sich mit rother Farbe löst und beim Erwärmen mit Salpetersäure heftig angegriffen wird. Löw (*Zeitschr. Chem.* 1867, 20; *J. B.* 1867, 157).

E. *Kohlenoxysulphid. Carboxylsulphid, Schwefelkohlenoxyd.* COS.

Findet sich sehr wahrscheinlich in der Thermalquelle zu Harkány, wahrscheinlich auch in der kalten Schwefelquelle von Parád und scheint überhaupt in der Natur ziemlich verbreitet zu sein. Than.

Bildung. 1. Beim Durchleiten von Kohlenoxydgas und Schwefeldampf durch eine schwach glühende Röhre, Than, oder durch Einwirkung des elektrischen Funkens auf dasselbe Gasgemenge, Chevrier (*Compt. rend.* 69, 136), in beiden Fällen mit viel Kohlenoxydgas gemischt. — 2. Neben schwefliger Säure bei Einwirkung von trockner Kohlensäure auf siedenden

Schwefel, COSSA (*Deutsche Ges. Ber.* 1, 117), oder des el. Funkens auf Kohlensäure und Schwefeldampf. $2CO^2 + 3S = 2COS + SO^2$. CHEVRIER. — 3. Bei der Zersetzung von Schwefelcyankalium durch mäßig verdünnte Schwefelsäure. $H.S.CN + H^2O = NH^3 + COS$. Es entstehen zugleich Ueberschwefelblausäure, Blausäure und Schwefelkohlenstoff. THAN. — 4. Bei Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Schwefelkohlenstoff. $CS^2 + SO^3 = COS + SO^2 + S$. ARMSTRONG (*Deutsche Ges. Ber.* 2, 712). — 5. Beim Einleiten von trocknem Schwefelwasserstoffgas in Cyansäureäther. Die Masse erwärmt sich, erstarrt durch Bildung krystallischen Diäthylharnstoffs und giebt mit etwas Schwefelwasserstoff gemischtes Schwefelkohlenoxyd. $2C^2H^5.O.CN + H^2S = COS + NH^2.CO.N(C^2H^5)^2$. LADENBURG (*Deutsche Ges. Ber.* 1, 273). — 6. Beim Erhitzen von Harnstoff mit Schwefelkohlenstoff im zugeschmolzenen Rohr auf 110° entstehen Kohlenoxysulphid, Schwefelcyanammonium und etwas Schwefelwasserstoff. $NH^2.CO.NH^2 + CS^2 = NH^4.S.CN + COS$. LADENBURG (*Deutsche Ges. Ber.* 2, 30). — 7. Beim Erhitzen von Thiacetsäure auf 300° entwickelt sich ein Gasgemenge, das zu $^3/_4$ aus Schwefelwasserstoff, zu $^1/_4$ aus Kohlenoxysulphid und wahrscheinlich etwas Methyl und Methylwasserstoff besteht. LADENBURG (*Deutsche Ges. Ber.* 2, 53). — 8. Beim Erhitzen von Oxamid mit Schwefelkohlenstoff auf 200° entstehen Schwefelcyanammonium, Kohlenoxyd, Schwefeloxysulphid und etwas Schwefelwasserstoff. $NH^2.C^2O^2.NH^2 + CS^2 = NH^4.S.CN + CO + COS$. LADENBURG (*Deutsche Ges. Ber.* 2, 271). — 9. Beim Erhitzen von Acetamid mit Schwefelkohlenstoff über 210° entstehen neben viel Schwefelwasserstoff Kohlenoxysulphid, Kohlenoxyd, Blausäure und ein brennbares Gas. Wahrscheinlich: $2(NH^2.C^2H^3O) + CS^2 = NH^4.S.CN + COS + CO + C^2H^6$. LADENBURG. — 10. Das mit Schwefelcyanäthyl isomere Aethylsenföl, $C^2H^5.N.CS$ [sowie mehrere analoge Verbindungen] wird durch Vitriolöl in Kohlenoxysulphid und schwefels. Aethylamin zerlegt. $C^2H^5.N.CS + H^2O = C^2H^5.HN + COS$. A. W. HOFMANN (*Deutsche Ges. Ber.* 1, 181).

Darstellung. 1. Man trägt in ein erkaltetes Gemisch von 5 Maß Vitriolöl und 4 Maß Wasser Schwefelcyankalium ein, so lange die Masse flüssig bleibt. Die von selbst beginnende Gasentwicklung mäßigt man nöthigenfalls durch Abkühlung oder unterstützt sie durch sehr gelindes Erwärmen, so daß man einen gleichmäßigen Gasstrom erhält. Es bildet sich etwas Ueberschwefelblausäure und das Gas enthält Spuren von Blausäure (wahrscheinlich auch etwas Ameisensäure), Schwefelkohlenstoff und Wasser, die man durch Ueberleiten über mit feuchtem Quecksilberoxyd eingeriebener Baumwolle, Schnitzel von nicht vulkanisirtem Kautschuk und Chlorcalcium, jedes in einem U-Rohr befindlich, entfernt. Man sammelt das Gas über Quecksilber. THAN (*Ann. Pharm. Suppl.* 5, 236; *J. B.* 1857, 155). — Um das Gas völlig von Schwefelkohlenstoffdampf zu befreien, ist es erforderlich, das U-Rohr mit Kautschukspänen durch eine Kältemischung auf — 18 bis — 23° abzukühlen. BENDER (*Ann. Pharm.* 148, 137). — Durch Kautschukschnitzel läßt sich der Schwefelkohlenstoffdampf nicht völlig entfernen, aber durch Triäthylphosphin, welches mit demselben eine krystallische Verbindung bildet, auf Schwefelkohlenoxyd aber nicht wirkt. Man läßt das Gas durch ein ziemlich langes Rohr streichen, welches mit ätherischer Triäthylphosphinlösung befeuchtete Baumwolle enthält. A. W. HOFMANN (*Deutsche Ges. Ber.* 2, 73). — 2. Man erwärmt eine Mischung von gleichen Atomen Schwefelkohlenstoff und wasserfreier Schwefelsäure gelinde auf dem Wasserbade und befreit das sich gleichmäßig entwickelnde Gas von schwefliger Säure und Schwefelkohlenstoffdampf, ARMSTRONG.

Eigenschaften. Farbloses, schweres, Gas, das sich wie eine Flüssigkeit aus einem Gefäß ins andere gießen läßt. Riecht nicht unangenehm, der Kohlensäure ähnlich und zugleich aromatisch harzig und etwas nach Schwefelwasserstoff. Röthet Lackmustinctur noch schwächer als Kohlensäure. Brennbar, unterhält nicht das Brennen. THAN.

				Maß.	Spec. Gew.	THAN.
C	12	20,00	Kohlenstoffdampf	1	0,83112	
O	16	26,67	Sauerstoffgas	1	1,10564	
S	32	53,33	Schwefeldampf	1	2,21128	
COS	60	100,00	Kohlenoxysulphid	2	4,14804	
				1	2,07402	2,1046

Bei der Verpuffung von Kohlenoxysulphid mit Sauerstoff fand eine Contraction des Volums von 1 auf 0,531 und 0,468 statt; berechnet: 0,5 Vol. THAN.

Zersetzungen. In der Glühhitze zerfällt das Gas ohne Volumveränderung in Kohlenoxydgas und Schwefel; durch einen elektrisch glühenden Platindrath läßt es sich völlig in diese Bestandtheile zerlegen. THAN. — Es ist sehr entzündlich an der Luft, schon durch einen kaum glimmenden Holzspan; es brennt mit blauer, wenig leuchtender Flamme, bei ungenügendem Luftzutritt Schwefel abscheidend. Mit 1½ Maß Sauerstoffgas gemischt verpufft es beim Anzünden mit starkem Knall und blendender bläulichweißer Flamme. Mit 7 Maß Luft brennt es ruhig ab. Mit Stickoxyd verpufft es nicht. THAN. — Seine Lösung in Wasser zersetzt sich bald unter Bildung von Schwefelwasserstoff. THAN. — Jodstärke wird durch das Gas bald entfärbt. Chlor wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. THAN. In Rothglüth bildet Chlor etwas Chlorkohlenoxyd neben Chlorschwefel und Kohlenoxyd; ähnlich wirken in der Hitze solche Metallchloride, die in höherer Temperatur Chlor abgeben; Antimonchlorid bildet schon in der Kälte eine kleine Menge Chlorkohlenoxyd; die Zersetzung blieb in allen Fällen unvollständig. Metallchloride, die ihr Chlor in der Hitze nicht abgeben, z. B. Zinnchlorid, bilden kein Chlorkohlenoxyd. Brom bildet in der Hitze kein Bromkohlenoxyd. EMMERLING u. LONGYEL (*Deutsche Ges. Ber.* 2, 546). — Ammoniakgas (auf welches Schwefelkohlenstoffdampf nur wenig einwirkt) beginnt mit Kohlenoxysulphid sofort Krystalle von sulphoxycarbamins. Ammoniak zu bilden, indem 2 Maß Ammoniak sich mit 1 M. Kohlenoxysulphid vereinigen. $COS + 2NH^3 = NH^4.S.CO.NH^2$. Wässriges Ammoniak absorbirt Kohlenoxysulphid rasch, während es Schwefelkohlenstoffdampf nur sehr langsam aufnimmt. BERTHELOT (*Bull. soc. chim.* [2] 9, 6; *J. B.* 1868, 160). — Weingeistiges Ammoniak bildet ebenfalls sulphoxycarbamins. Ammoniak. Leitet man Kohlenoxysulphid in weingeistiges Einfach-Schwefelammonium, so setzt sich ein blaßgelber Körper ab, der bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelkohlenstoff entwickelt; das sulphoxycarbons. Ammoniak scheint also nur bei niederer Temperatur bestehen zu können. Der rückständige Körper hat die Reactionen des sulphoxycarbamins. Ammoniaks. $(NH^4)^2.S^2.CO = H^2S + NH^4.S.CO.NH^2$ (oder nach MULDER wahrscheinlicher $NH^4.O.CS.NH^2$). E. MULDER (*Zeitschr. Chem.* 12, 57). — Kali, Natron, Baryt, Kalk in wässriger Lösung bilden mit Kohlenoxysulphid kohlens. Salze und Schwefelmetalle ($COS + 4KHO = K^2.O^2.CO + K^2S + 2H^2O$); die Absorption erfolgt langsamer als bei Kohlensäure, THAN, aber beträchtlich rascher als bei Schwefelkohlenstoffdampf, der mit anderen Gasen gemengt ist, BERTHELOT. — Mit absolutem Wein-

geist befeuchtetes Kali absorbirt das Gas rasch, BERTHELOT; weingeistiges Kali bildet äthylsulphoxykohlensaures Kali. $K.O.H + C^2H^5.O.H + CSO = K.O.CS.O.C^2H^5$. BENDER. — Natrium bildet in dem Gase schon bei gewöhnlicher Temperatur eine beim Erhitzen schmelzende Kruste: in schwacher Rothgluth entzündet es sich und verbrennt explosionsartig zur schwarzen, leicht schmelzbaren Masse von Kohle, Schwefelnatrium und kohlens. Natron. THAN. — Bleiessig giebt weißen, bald graubraun werdenden Niederschlag. Neutrale oder saure Lösungen von Blei-, Kadmium-, Kupfer-, Silbersalzen werden nicht verändert; ammoniakalische Lösungen geben Fällungen von Schwefelmetall. — Fein zertheiltes Eisen, Kupfer, Silber zersetzen beim Erhitzen das Gas unter Bildung von Schwefelmetall. Quecksilber übt bei gewöhnlicher Temperatur auf das trockne Gas keinen Einfluß, beim Kochen damit, oder bei Gegenwart von Feuchtigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur, bildet es Schwefelquecksilber. THAN. — Nitroprussidnatrium bewirkt in neutraler oder saurer Lösung keine Veränderung, in alkalischer intensiv blauviolette Färbung. — Aus siedendem Quecksilberäthyl scheidet das Gas Quecksilber ab und bildet eine zwiebelartig riechende gelbliche Flüssigkeit, vielleicht Thiopropionsäureäther. THAN.

Verbindungen. Wasser absorbirt sein gleiches Maß von dem Gase, erhält dadurch den Geruch und süßen, hinterher prickelnd schwefligen Geschmack, zugleich nach Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure. Triäthylphosphin löst sein gleiches Maß Kohlenoxysulphid. A. W. HOFMANN.

Schwefel und Bor.

A. *Schwefelbor.* B^2S^3.

Bildung. Beim Glühen von Bor in Schwefeldampf oder in Schwefelwasserstoffgas; beim Zusammenschmelzen von amorphem Bor mit Schwefelblei; beim Glühen von Borsäure oder borsauren Salzen in Schwefelkohlenstoffdampf.

Darstellung. 1. Man bringt ein Gemenge von gepulverter geschmolzener Borsäure und Kienruß auf Kohlenschiffchen in einer Porcellanröhre zum starken Glühen und leitet Schwefelkohlenstoffdampf über. In der durch eine Kältemischung gekühlten Vorlage verdichten sich Schwefelbor und Schwefelkohlenstoff, während das aus der Kieselsäure des Apparates gleichzeitig gebildete Schwefelsilicium fast ganz in dem kälteren Theile der Röhre zurückbleibt. Man filtrirt in einer völlig trocknen, am besten einer Wasserstoffgas-Atmosphäre, den Schwefelkohlenstoff ab und entfernt den Rest desselben durch Erwärmen. Ohne Zusatz von Kohle wird die Borsäure nicht vom Schwefelkohlenstoffdampf zersetzt. Es scheint sich zugleich eine kleine Menge einer höheren Schwefelungsstufe des Bors zu bilden, s. unten. FREMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 38, 312; *J. B.* 1853, 301). — Beim Glühen von borsauren Salzen in Schwefelkohlenstoffdampf erhält man ebenfalls Schwefelbor. SKOBLIKOFF u. RADLOFF (*Petersb. Akad. Bull.* 12, 319; *J. B.* 1854, 301). — 2. Man erhitzt amorphes Bor im Schwefelwasserstoffstrom zum gelinden Glühen. Der Schwefelwasserstoff wird ohne Feuererscheinung zersetzt; es sublimirt sich Schwefelbor und vielleicht eine Verbindung von diesem mit Schwefelwasserstoff; an der Stelle, wo das Bor gelegen hatte, bleibt ein braunes zusammengesintertes Gemenge von amorphem Bor und Schwefelbor zurück. WÖHLER u. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Ann. Pharm.* 105, 72; *J. B.* 1857, 93). — 3. Amorphes Bor, im Schwefeldampf bis zum Glühen erhitzt, entzündet sich und

verbrennt zu Schwefelbor, welches sich an den Wandungen des Gefäßes ansetzt, während am Boden ein graues Gemenge von Bor und Schwefelbor zurückbleibt. BERZELIUS (*Pogg.* 2, 145). — 4. Beim Zusammenschmelzen von amorphem Bor mit Bleiglanz erhält man Schwefelbor und metallisches Blei. WÖHLER u. H. DEVILLE. — Beim Zusammenschmelzen von Bor mit Schwefel erhält man nur ein olivenfarbiges Gemenge, aus welchem sich der Schwefel abdestilliren läßt. BERZELIUS.

Eigenschaften. Weiße, glasartige Masse, WÖHLER u. H. DEVILLE, nach 3 weiß, undurchsichtig, BERZELIUS, nach 1 gelblich weiß, mitunter seidenglänzende Krystallbüschel bildend, FREMY. Schmelzbar, beim Glühen im Gasstrome flüchtig, FREMY; WÖHLER u. DEVILLE. Von stechendem, schwefligem Geruch, die Augen angreifend. FREMY.

Zersetzungen. Beim Glühen im Wasserstoffstrom giebt das nach 1 bereitete Schwefelbor eine geringe Menge (wohl beigemengten oder von einer höheren Schwefelungsstufe stammenden) Schwefel ab. FREMY. — Mit Wasser zersetzt es sich augenblicklich zu Borsäure und Schwefelwasserstoff. $B^2S^3 + 6H^2O = 2H^3.O^3.B + 3H^2S$. — Das nach 1 bereitete und eben so das nach 3 bereitete Schwefelbor, wenn es bei einer zur Entzündung des Bors nur grade hinreichenden Temperatur ohne späteres stärkeres Erhitzen bereitet war, scheiden dabei etwas Schwefel als Schwefelmilch ab; sie enthalten daher wohl eine höhere Schwefelungsstufe des Bors. BERZELIUS; FREMY. — Mit Weingeist und Aether zersetzt sich das Schwefelbor unter Bildung schwefelhaltiger Verbindungen. FREMY.

C. *Schwefelsaures Bor?* — Bor löst sich in erhitztem Vitriolöl unter schwachem Aufbrausen zu einer schwarzen Flüssigkeit auf, welche mit Kali einen schwarzen Niederschlag giebt. H. DAVY.

C. *Schwefelsaure Borsäure.* — Wasserfreie und krystallisirte Borsäure lösen sich in Vitriolöl in großer Menge auf, besonders bei erhöhter Temperatur. Farblose Verbindung von terpenthinartiger Consistenz, aus der Wasser die Borsäure zum Theil fällt. GMELIN. H. SCHIFF (*Ann. Pharm. Suppl.* 5, 165). — Wenn man gleiche Gewichte Borsäure und Vitriolöl zusammenschmilzt und die klare Flüssigkeit in flachen Platinschalen anhaltend auf 250 bis 280° erwärmt, bis die überschüssige Schwefelsäure verflüchtigt ist, so erhält man eine Verbindung, im Mittel mit 36,22 Proc. H^2SO^4, berechnet für $5B^2O^3, 2H^2.O^2.SO^2 = 36,90$ Proc., die beim Erkalten zum durchsichtigen Glase erstarrt. Beim Erhitzen auf 350 bis 400° wird sie gewöhnlich nicht zersetzt, verliert aber mitunter Schwefelsäure und verwandelt sich in eine trockne weiße Masse; dieselbe Zersetzung (nach MERZ vielleicht allotropische Umwandlung) geht mitunter schon beim Verdampfen der überschüssigen Schwefelsäure vor sich. An der Luft zieht die glasige Masse Feuchtigkeit an und wird weiß und undurchsichtig. MERZ (*J. pr. Chem.* 99, 179; *J. B.* 1866, 112).

Schwefel und Phosphor.

Der Schwefel bildet mit Phosphor zwei wesentlich verschiedene Reihen von Verbindungen, deren eine, aus dem Anderthalb-, Dreifach- und Fünffach-Schwefelphosphor, P^4S^3, P^2S^3, P^2S^5, besteht. Werden diese aus den Elementen zusammengesetzt, so erfordern sie zu ihrer Bildung die Anwendung eines gewissen Wärmegrades und zeigen bei der Vereinigung sehr bedeutende Wärmeentwicklung, welche bei Verwendung gewöhnlichen Phosphors die heftigsten Explosionen veranlaßt, sobald der zur Entstehung erforderliche äußere Wärmegrad gegeben ist. Derselbe scheint

wenig über 100° zu liegen, oder unter Umständen noch niedriger, da nach Pelletier oft schon beim Zusammenschmelzen unter Wasser Explosion stattfindet. Diese Verbindungen können daher nur aus amorphem Phosphor ohne Gefahr dargestellt werden. Dabei entsteht, auch bei großem Ueberschuß an amorphem Phosphor, nie eine niedere Schwefelungsstufe als Anderthalbschwefelphosphor; s. diesen. Lemoine. An allen chemischen Einwirkungen auf diese Verbindungen nehmen beide Bestandtheile derselben Theil.

Die zweite Reihe von Verbindungen entsteht ohne merkliche Wärmeerscheinungen beim Zusammenbringen von Schwefel und Phosphor unter 100°. Nach Wicke (*Ann. Pharm.* 86, 115; *J. B.* 1853, 326) findet die Vereinigung schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, wenn Stücke von Phosphor und Schwefel unter Wasser in Berührung kommen; es bildet sich dann immer der flüssige Halbschwefelphosphor, P^4S. Bei Zusatz von mehr Schwefel bleibt dieser unverändert zurück oder bildet eine Lösung von Schwefel in Halbschwefelphosphor, nicht aber Einfachschwefelphosphor. Wicke. — Berzelius betrachtet dagegen auch den Einfachschwefelphosphor, P^2S, als bestimmte Verbindung. Nach Ihm werden Halb- und Einfachschwefelphosphor durch Erwärmen mit einigen Schwefelmetallen auch als feste rothe Verbindungen [oder Gemische eines Schwefelphosphors mit amorphem und wenig gewöhnlichem Phosphor?] von gleicher Zusammensetzung erhalten, in denen der Phosphor in der rothen Modification enthalten ist. — Aus einer durch gelindes Erwärmen bereiteten Lösung von Schwefel in flüssigem Schwefelphosphor scheidet sich ferner eine krystallische Verbindung, Sechsfachschwefelphosphor, P^2S^6, Dupré, oder Zwölffachschwefelphosphor, P^2S^{12}, Berzelius. — Alle diese Körper verhalten sich verschiedenen Lösungsmitteln und chemischen Einwirkungen gegenüber wie Gemische von Schwefel und Phosphor, indem ihnen vorzugsweise der eine Bestandtheil entzogen wird, während der andere mehr oder weniger unverändert zurückbleibt.

Flüssiger Schwefelphosphor löst beim Erwärmen sowohl Phosphor wie Schwefel auf. Man erhält diese Gemische in folgender Weise:

1. Man fügt zu unter Wasser schmelzendem Phosphor nach und nach Schwefel, Pelletier; oder reibt beide unter warmem Wasser zusammen, Levol. — 2. Man schmilzt die beiden Stoffe unter kochendem 80-proc. Weingeist zusammen. R. Böttger. — 3. Man schmilzt sie unter weingeistigem Kali zusammen. R. Böttger. — 4. Unter erhitztem Steinöl. Die Vereinigung erfolgt auch bei großen Mengen ohne alle Explosion; das Steinöl wird nicht zersetzt, sondern löst nur ein wenig auf, während Terpenthinöl sich zersetzt und unerträglich stinkend wird. Dupré.

Trüber Schwefelphosphor läßt sich klar erhalten durch Schütteln mit wässrigem Ammoniak, Faraday, oder Pressen durch Gemsleder, Böck, Dupré.

Blassgelb, im festen Zustande trübe, zerreiblich, im flüssigen durchsichtig, ölig. Aus Gemischen mit überschüssigem Phosphor krystallisirt Phosphor, und aus solchen, in denen der Schwefel vorwaltet, dieser, Faraday, Mitscherlich, Böttger; nicht Schwefel, sondern Sechsfach-Schwefelphosphor, Dupré; nicht Sechsfach-, sondern Zwölffach-Schwefelphosphor, P^2S^{12}, Berzelius.

8 Th. Phosphor auf 1 Th. Schwefel erstarrt bei + 25°. — 4 Th. P auf 1 Th. S erstarrt bei 15°. Pelletier.

2 Th. P auf 1 Th. S erstarrt bei + 10°, Pelletier, bei + 4°, Faraday; erstarrt erst, längere Zeit auf — 19° erkältet; schmilzt dann erst bei + 5 bis 6°; spec. Gew. 1,80, Dupré.

7 Th. P auf 5 Th. S ist anfangs noch bei — 6,7° flüssig, setzt aber Krystalle von Schwefel ab, während bei + 4° erstarrendes P^2S bleibt. Faraday.

1 Th. P auf 1 Th. S erstarrt bei + 5°, Pelletier, schmilzt bei 11,25°, Böttger; bleibt bei — 4° flüssig, doch ist Sechsfach-Schwefelphosphor angeschossen. Dupré.

2 Th. P auf 3 Th. S bleibt bei — 4° flüssig, hält aber Krystalle von Sechsfach-Schwefelphosphor. Dupré.

1 Th. P auf 2 Th. S erstarrt bei + 12,5°, zerfällt jedoch dabei in einen krystallischen und einen flüssigen Theil. Pelletier.

1 Th. P auf 3 Th. S erstarrt bei 37,5° zu einer zerreiblichen Masse. Schmilzt in kochendem Wasser, gesteht beim Erkalten zu einer durchsichtigen, citrongelben, krystallisch körnigen, ziemlich festen Masse, die bei 15° gerieben, teigig wird. Levol. Schießt aus PS und noch schöner aus P^2S^3 bei langsamem Abkühlen in durchsichtigen blassgelben Krystallen an, mit öfters erneuertem Fließpapier zu trocknen.

2,02 spec. Gew.; fängt bei 100° zu schmelzen an, und gesteht bei jedesmaligem Erkälten krystallisch. DUPRÉ.

Aus stark abgekühlter Lösung von Schwefel und Phosphor in Schwefelkohlenstoff scheiden sich kleine gelblich-weiße, leicht schmelzbare Krystalle von Schwefelphosphor [von nicht angegebener Zusammensetzung] aus. CORENWINDER (*Ann. Chim. Phys.* [3] 30, 242; *J. B.* 1850, 271).

Der unter Aether aufbewahrte Schwefelphosphor trübt sich schnell im Tages- und noch schneller im Sonnenlichte, und bedeckt sich mit einem weißen Häutchen, welches aber beim Aufbewahren im Dunkeln wieder verschwindet; eine Röthung im Licht zeigt er weder unter Aether, noch unter Wasser, wie schon BÖCKMANN fand, noch unter Weingeist. BÖTTGER. — Der Schwefelphosphor raucht und leuchtet an der Luft, der aus gleichen Theilen bestehende nach HEINRICH noch bei — 1°. P^2S raucht weniger an der Luft, entzündet sich aber leichter, als Phosphor; PS^3 raucht und leuchtet weniger und entflammt sich erst über 100°; beim raschen Verbrennen entstehen schweflige und Phosphorsäure. DUPRÉ. — Salpetersäure von 1,52 spec. Gew. entwickelt mit Schwefelphosphor unter heftigem Zischen salpetrigsaure Dämpfe und entzündet ihn in einigen Minuten; Salpetersäure von 1,2, sowie Vitriolöl oder Salzsäure wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich ein. BÖTTGER. Mit wässriger unterchloriger Säure liefert der Schwefelphosphor Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure und Chlor. BALARD. — Bei 14° auf Jod gespritzt, entzündet er sich augenblicklich mit großer, ziemlich ruhiger Flamme. BÖTTGER. — Der Schwefelphosphor, unter Wasser aufbewahrt, bläht sich allmählich auf, entwickelt Hydrothiongas, wegen Gehalts an Schwefelphosphordampf im Dunkeln leuchtend, und theilt dem Wasser eine Säure des Phosphors mit. PELLETIER. — Das Gemisch aus 1 Th. Phosphor und 3 Th. Schwefel wirkt nicht auf Wasser, außer im Sonnenlicht, und noch schneller bei 80 bis 100°; das Wasser wird getrübt und hydrothionhaltig. Ein Theil des sich bildenden Hydrothions scheint, mit Schwefel zu Wasserstoffschwefel verbunden, dem Schwefelphosphor beigemischt zu bleiben und ihn schmelzbarer zu machen. Hieraus erklärt sich die Abweichung in den Angaben über den Schmelzpunct, und aus der spätern Zersetzung des Wasserstoffschwefels erklärt sich das Aufblähen des Schwefelphosphors. Auch wird starrer Schwefelphosphor flüssig beim Zufügen von Wasserstoffschwefel, und er erweicht sich, wenn man zu ihm unter Wasser einen Strom von Hydrothiongas leitet; Ammoniak macht ihn sogleich wieder fest und färbt sich dabei gelb. LEVOL. — Schwefelkohlenstoff zieht aus gleichviel Schwefelphosphor vorzüglich den Phosphor aus, und scheidet den meisten Schwefel in Verbindung mit etwas Phosphor aus. — Kochende starke Kalilauge zieht aus der Verbindung den Schwefel aus, wasserhellen Phosphor lassend; dieser nimmt aber aus der Flüssigkeit bei längerm Zusammenstehen wieder Schwefel in sich. BÖTTGER. — Der Schwefelphosphor vereinigt sich leicht mit fetten Oelen zu leuchtenden Gemischen.

A. *Halb-Schwefelphosphor.* P^4S.

Phosphorsulphuret, untersulphophosphorige Säure.

a. *Flüssiger.* — *Darstellung.* 1. Durch Zusammenschmelzen von Phosphor und Schwefel im Verhältniß von 4 At. Phosphor auf 1 At. Schwefel unter Wasser oder in einer zugeschmolzenen Glasröhre im Wasserbade. BERZELIUS. — Die Vereinigung erfolgt unter Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur. WICKE. — 2. Durch Digeriren von Phosphor mit einer weingeistigen Lösung von Fünffach-Schwefelkalium (Schwefelleber). Der Phosphor bringt das Fünffach-Schwefelkalium auf eine niedrigere Schwefelungsstufe und verwandelt sich dadurch in Halb-Schwefelphosphor, ohne hernach aus der im Ueberschuß vorhandenen Schwefelleber noch mehr Schwefel aufzunehmen. BÖTTGER. BERZELIUS.

Eigenschaften. Bei 0° und darüber farblose, durchsichtige Flüssigkeit, von der Consistenz eines fetten Oeles. Bei etwas niedrigerer Temperatur erstarrt er zu einer Masse von feinen farblosen Krystallen. Raucht an der Luft und riecht nach Phosphor. Kann in einer sauerstofffreien Atmosphäre

unverändert destillirt werden. Entzündet sich leicht an der Luft, besonders, wenn er von einem porösen Körper eingesogen ist. Unlöslich in Weingeist und Aether, aber mit beiden löslichen Zersetzungsproducte bildend. Fette und flüchtige Oele lösen geringe Mengen auf, die Lösung leuchtet im Dunkeln und raucht schwach, wenn sie mit der Luft in Berührung kommt. BERZELIUS. — Wird im Sonnenlicht trübe, im Dunkeln wieder klar. WICKE.

Zersetzungen. 1. Der Halb-Schwefelphosphor kann in einer mit ausgekochtem Wasser gefüllten und gut verkorkten Flasche unverändert aufbewahrt werden. In lufthaltigem Wasser oxydirt er sich allmählich auf Kosten der Luft zu Phosphorsäure. Beim Kochen mit Wasser entwickelt sich langsam Hydrothion. — 2. Beim Digeriren mit Kali- oder Natronlauge bilden sich unterphosphorigs. Alkali und eine höhere Schwefelungsstufe des Alkalimetalles, es bleibt ein Theil schwefelfreier Phosphor zurück, der beim Erkalten erstarrt.

Der Halb-Schwefelphosphor löst in der Wärme noch mehr Phosphor auf, der beim Erkalten sich in Rhombendodekaedern wieder abscheidet.

b. *Rother Halb-Schwefelphosphor.* — Man erhitzt mit flüssigem Einfach-Schwefelphosphor durchfeuchtetes wasserfreies kohlens. Natron im Sandbade einige Stunden lang so stark, daß ein danebenstehendes Gefäß mit Wasser grade im Sieden erhalten wird. Es entstehen Halb-Schwefelphosphor-Schwefelnatrium und rother Halb-Schwefelphosphor; zugleich bildet sich in Folge von Luftzutritt ein weißes selbstentzündliches Sublimat von wasserfreier phosphoriger Säure. Wenn die von unten beginnende Röthung nicht mehr zunimmt, schneidet man das Rohr dicht über der gerötheten Schicht ab, wirft es sofort in Wasser, da die Masse sich sonst entzünden würde, wäscht den im Wasser sich abscheidenden rothen Halb-Schwefelphosphor mit ausgekochtem Wasser aus und trocknet zwischen Fließpapier. BERZELIUS.

Eigenschaften. Tief zinnoberroth, bei jedesmaligem Erhitzen schwarz, beim Erkalten wieder roth werdend. Pulverförmig; zeigt unter dem Mikroskop glänzende kantige Flächen, die eine krystallische Structur andeuten; doch sind auch die kleinsten Stückchen undurchsichtig. Geschmack- und geruchlos. Im Wasserstoffstrome erhitzt, verflüchtigt er sich, ohne zu schmelzen und verdichtet sich zu flüssigem Halb-Schwefelphosphor. Die rothe Modification geht also durch die Verwandlung in Gas in die gewöhnliche über. — Entzündet sich leicht an der Luft. — Reine Salpetersäure von 1,22 spec. Gew. hat zuerst keine Wirkung, nach einiger Zeit aber löst sie ihn plötzlich und sehr heftig auf. Von schwächerer Säure wird er nur beim Erwärmen angegriffen.

Der rothe Halb-Schwefelphosphor verbindet sich mit den Sulphobasen zu Halb-Schwefelphosphor-Schwefelmetallen (Hyposulphophosphiten von BERZELIUS), in welchen der Halb-Schwefelphosphor und die Schwefelbase gleiche Mengen Schwefel enthalten. BERZELIUS (*Ann. Pharm.* 46, 129).

B. *Einfach-Schwefelphosphor.* P^2S.

Unterphosphoriges Sulphid. Untersulphophosphorsäure.

a. *Gewöhnlicher.* — *Darstellung.* Man schmilzt 1 At. Schwefel und 2 At. Phosphor auf dieselbe Weise zusammen wie beim Halb-Schwefelphosphor;

Die Verbindung wird leicht trübe, indem sich Phosphoroxyd bildet. Am leichtesten erhält man die Flüssigkeit klar, wenn man sie aus einer am Ende ausgezogenen Glasröhre unter dem Druck einer hohen Flüssigkeitssäule in Wasser ausfließen läßt. Oder man überbindet das Ende einer Glasröhre mit Leinen, gießt die Flüssigkeit hinein und auf diese ein wenig Wasser und preßt den Einfach-Schwefelphosphor mittelst eines Stempels hindurch. — Auch durch Ammoniak kann man den Einfach-Schwefelphosphor abklären, dieses bewirkt aber eine theilweise Zersetzung.

Eigenschaften. Klare, gelbe, schwer bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit, von starkem widrigen Geruch, der zugleich an phosphorige Säure und Chlorschwefel erinnert. Kann in einer sauerstofffreien Atmosphäre unverändert destillirt werden. Im gasförmigen Zustande farblos. Erstarrt einige Grade unter 0° zur farblosen Masse, die aus feinen verwebten Krystallen besteht; der Krystallisationspunct liegt tiefer als beim Halb-Schwefelphosphor. Raucht an der Luft und leuchtet im Dunkeln. Entzündet sich leicht an der Luft schon bei wenig erhöhter Temperatur, brennt mit leuchtender Flamme wie Phosphor und giebt einen dicken Rauch. Er entzündet sich nicht, wenn man einen Tropfen auf einen festen Körper fallen läßt, ist er aber von einem porösen Körper eingesogen, so erhitzt er sich an der Luft und entzündet sich.

Zersetzungen. 1. Beim langsamen Verdunsten von Einfach-Schwefelphosphor in einem geschlossenen Raume, worin sich feuchte Luft befindet, die sich fortwährend langsam erneuern kann, verwandelt er sich durch Oxydation in Schwefelsäure und Phosphorsäure, die sich in wasserhaltigem Zustande absetzen. — 2. In trockner Luft, die sich langsam erneuern kann, verwandelt er sich in 3 Wochen in phosphorige Säure, Zwölffach-Schwefelphosphor, der auf dem Grunde der Flüssigkeit auskrystallisirt, und eine braune Masse, die mit Wasser in Phosphorsäure, Schwefelsäure und amorphen Phosphor zerfällt. — 3. Wird er in einer schlecht verschlossenen Röhre im Sandbade erhitzt, so verwandelt er sich in eine weiße selbstentzündliche Masse, die zum größten Theil aus phosphoriger Säure besteht. — 4. Wasser wirkt nur wenig ein. Läßt man ihn einige Tage in einem verschlossenen Gefäße mit ausgekochtem Wasser stehen, so tritt keine sichtbare Veränderung ein, beim Oeffnen aber bemerkt man den Geruch von Hydrothion. In einem offenen Gefäße unter warmem lufthaltigen Wasser scheidet sich Schwefel aus und trübt das Wasser; aber diese Einwirkung ist sehr langsam. — 5. Gegen Weingeist, Aether, flüchtige und fette Oele verhält er sich wie Halb-Schwefelphosphor. — 6. Beim Digeriren mit ätzenden Alkalien wird unterphosphorigs. Alkali und Mehrfach-Schwefelmetall gebildet; es bleibt eine geringe Menge schwefelfreier Phosphor zurück. — 7. Beim gelinden Erwärmen mit einem Schwefelmetall in einer sauerstofffreien Atmosphäre entwickelt sich große Hitze und ein Theil der Flüssigkeit destillirt mit explosionartiger Heftigkeit über, und zugleich bildet sich ein Einfach-Schwefelphosphor-Schwefelmetall, worin der Einfach-Schwefelphosphor in der rothen Modification enthalten ist. — 8. Beim Digeriren mit Metalllösungen scheiden sich Schwefelmetalle aus, die veränderliche Mengen von Einfach-Schwefelphosphor-Schwefelmetallen enthalten. Aus den Lösungen der leicht reducirbaren Metalle, z. B. Silber, wird nur Schwefelmetall gefällt. Aus Kupferlösungen fällt Einfach-Schwefelphosphor-Schwefelmetall.

Verbindungen. a. Mit Halb-Schwefelphosphor (S. 240). b. Mit Sulphobasen, zu *Einfach-Schwefelphosphor-Schwefelmetallen* (den *Hyposulphophosphaten* von BERZELIUS). Die Sulphosäure enthält in ihnen so viel Schwefel, wie die Sulphobase. — c. Mit fetten und flüchtigen Oelen.

b. *Rother.* — *Darstellung.* Man erhitzt in einem mit Wasserstoff gefüllten Apparate sehr gelinde trocknes, auf nassem Wege bereitetes und im Schwefelwasserstoffstrome erhitztes Schwefelmangan mit flüssigem Einfach-Schwefelphosphor. Die Masse erhitzt sich dabei so stark, daß der größte Theil des überschüssigen Einfach-Schwefelphosphors von selbst abdestillirt; den Rest desselben treibt man durch sehr gelindes Erhitzen aus und behandelt dann die gelbgrüne Masse mit Salzsäure, welche unter Schwefelwasserstoffentwicklung Chlormangan bildet und rothen Einfach-Schwefelphosphor ungelöst läßt.

Eigenschaften. Pomeranzengelbes Pulver, dem amorphen Phosphor sehr ähnlich. Geschmack- und geruchlos. Wird durch trockne Destillation in die flüssige Modification umgewandelt, ohne vorher zu schmelzen. Wird beim Erhitzen dunkler, nimmt aber beim Erkalten seine ursprüngliche Farbe wieder an. Entzündet sich an der Luft nahe bei 100° und verbrennt mit leuchtender Flamme und dickem Rauch.

Zersetzungen. 1. Beim Digeriren mit starker Kalilauge entweicht schwer-entzündliches Phosphorwasserstoffgas und in der alkalischen Lösung finden sich geringe Mengen Phosphorsäure und Dreifach-Schwefelphosphor. Beim Erwärmen löst sich das Ganze auf und giebt dieselben Producte wie die flüssige Modification (S. 239). — 2. Wird von Aetzammoniak schwierig gelöst; die Lösung ist stark gelb gefärbt und giebt bei freiwilliger Verdunstung eine weiche, gelbe, halbdurchsichtige Masse, die beim Uebergießen mit Wasser etwas Einfach-Schwefelphosphor als dunkelgelbes Pulver zurückläßt, während ein anderer Theil sich löst und durch Säuren gefällt werden kann. Hierbei bildet sich unterschwefligs. Ammoniak und eine in Wasser schwerlösliche Verbindung von Schwefelammonium mit Einfach-Schwefelphosphor — vielleicht mit einem Ueberschuß des letzteren, der sich beim Waschen des Ungelösten auflöst und nur eine geringe Menge ammoniakhaltigen Einfach-Schwefelphosphors zurückläßt. Durch Säuren wird der Einfach-Schwefelphosphor aus diesen Lösungen als gelbe Flocken gefällt, die kalt dunkler als in der Wärme sind. BERZELIUS (*Ann. Pharm.* 46, 12[illegible]

Wird der Einfach-Schwefelphosphor statt mit Schwefelmangan mit Schwefelzi[illegible] in obiger Weise behandelt, so entsteht ein rother Schwefelphosphor mit wenig Schwefel, der Zusammensetzung P^3S entsprechend, welchen BERZELIUS als eine Ve[rbindung] von rothem Einfach-Schwefelphosphor mit rothem Halb-Schwefelphosphor b[e]trachtete. Er hat dieselben äußeren Eigenschaften wie der rothe Einfach-Schwef[el]phosphor. In kochendem flüssigen Einfach-Schwefelphosphor löst er sich zur roth[en] Flüssigkeit und bleibt nach dem Abdestilliren des flüssigen Theils als dunkelrot[her] etwas weicher Kuchen zurück. BERZELIUS.

C. *Phosphorsubsulphür.* P^4S^3.

Anderthalbschwefelphosphor.

Darstellung. Man schmilzt in einem Kolben mit langem und wei[tem] Halse, der mit einem weiten unter Quecksilber tauchenden Rohre verse[hen] ist, etwas mehr als 4 At. amorphen Phosphor mit 3 At. Schwefel zus[am]men; die Einwirkung findet erst bei 160° plötzlich und unter starker Wär[me]entwicklung statt. Man löst das entstandene Phosphorsubsulphür in Sch[...]

felkohlenstoff, filtrirt, läßt durch Abdampfen krystallisiren oder dampft den Schwefelkohlenstoff völlig ab und trocknet im Kohlensäurestrome bei 200°. Man kann ihn auch durch Schmelzen vom überschüssigen Phosphor trennen, indem man im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden auf 260° erhitzt, wobei der amorphe Phosphor sich am Boden absetzt. Auch bei Anwendung eines großen Ueberschusses von amorphem Phosphor (12 At. auf 1 At. Schwefel) bildet sich keine niedere Schwefelungsstufe desselben. LEMOINE.

Eigenschaften. Gelbe geschmolzene Masse. Krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff, Dreifach-Chlorphosphor oder Chlorschwefelphosphor in graden rhombischen Prismen von 81°,30′, wird aber durch Sublimation bei 260° in Krystallen erhalten, welche im polarisirten Licht keine Färbung zeigen und auch ihrem Aussehen nach dem regulären System anzugehören scheinen, ist also wahrscheinlich dimorph. Schmilzt bei 142° zur röthlichen Flüssigkeit; destillirt ohne Zersetzung bei einer Temperatur zwischen 300 und 400°, verflüchtigt sich aber im Kohlensäurestrom vollständig schon bei 260°.

			LEMOINE. Mittel.
4 P	124	56,4	55,80
3 S	96	43,6	43,62
P^4S^3	220	100,0	100,00

Durch fractionirte Lösung, Krystallisation und Sublimation erhält man das Phosphorsubsulphür stets von gleicher Zusammensetzung; es ist also eine bestimmte Verbindung, kein Gemenge anderer Schwefelungsstufen. Wahrscheinlich enthält es den Phosphor in der amorphen Modification. LEMOINE.

Zersetzungen. Bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft fast völlig unveränderlich. Entzündet sich beim Erhitzen an der Luft gegen 100°. — Kaltes Wasser wirkt fast gar nicht ein; siedendes bildet langsam Schwefelwasserstoff und phosphorige Säure. — Schwefelsäure und Salzsäure wirken in der Kälte kaum ein. — Wässriges Chlor zersetzt es langsam aber vollständig. — Kalte Salpetersäure löst das Phosphorsubsulphür, meistens unter Zurücklassung von etwas Schwefel; Königswasser löst es vollständig. — Kaltes wässriges Kali löst es unter Erwärmung und Entwicklung von Phosphorwasserstoff und Wasserstoff, Bildung von Schwefelkalium und phosphorigs. Kali. — Mit Bleioxydhydrat bildet es bei 200° unter Gasentwicklung Schwefelblei. — In Weingeist und Aether löst es sich unter Zersetzung.

Das Phosphorsubsulphür löst sich in Schwefelkohlenstoff, Dreifach-Chlorphosphor und Chlorschwefelphosphor und krystallisirt unverändert aus den Lösungen. — Es löst sich in wässrigem Schwefelkalium und Schwefelnatrium, wahrscheinlich bestimmte Verbindungen mit denselben bildend. LEMOINE (*Bull. soc. chim.* [2] 1, 407; *J. B.* 1864, 132).

D. *Phosphorsulphür* oder *Dreifachschwefelphosphor.* P^2S^3.

Phosphoriges Sulphid, Sulphophosphorige Säure.

Darstellung. 1. Man schmilzt 2 At. amorphen Phosphor mit 3 At. Schwefel in einer Kohlensäureatmosphäre zusammen. Die Vereinigung erfolgt ohne Explosion, aber mit so starker Wärmeentwicklung, daß ein Theil der Masse mit Heftigkeit sublimirt. KEKULÉ (*Ann. Pharm.* 90, 309; *J. B.* 1854, 435). LEMOINE. — Aus einer Lösung von 2 At. Phosphor und 3 At. Schwefel in

Schwefelkohlenstoff scheiden sich nur die niederen Schwefelungsstufen des Phosphors ab. KEKULÉ. — 2. Man erhitzt in sauerstofffreier Atmosphäre ein Gemenge von 1 At. rothem Einfachschwefelphosphor mit 2 At. Schwefel. Im Augenblicke der Vereinigung entsteht eine so große Hitze, daß ein Theil der Masse mit Heftigkeit verflüchtigt wird. Darauf fließt die Masse gleichförmig und sublimirt zuletzt als eine durchsichtige krystallische Substanz von schwach citronengelber Farbe. Wird die Operation unterbrochen, bevor Alles verflüchtigt ist, so behält der unsublimirte Theil in der Wärme eine röthliche Farbe, bekommt aber beim Erkalten die Farbe des Sublimats; das Gas ist nur schwach gefärbt. — 3. 1 At. Einfachschwefelphosphor-Schwefelmangan wird mit 2 At. Schwefel innig gemengt und das Gemenge in einer kleinen Retorte in sauerstofffreier Atmosphäre erhitzt, bis nichts als Schwefelmangan zurückbleibt. Man erhält ein Sublimat von Dreifachschwefelphosphor. Wenn man ein Einfachschwefelphosphor-Schwefelmetall anwendet, das seine Sulphosäure weniger leicht abgiebt, z. B. Einfachschwefelphosphor-Schwefelsilber, so sublimirt nur die Hälfte des Dreifachschwefelphosphors und der übrige Theil bleibt in einem Halbschwefelphosphor-Schwefelmetall gebunden zurück. — 4. Man zersetzt Phosphorchlorür durch Schwefelwasserstoff. $2PCl^3 + 3H^2S = P^2S^3 + 6HCl$. Die Zersetzung findet unter Wärmeentwicklung statt. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 42, 33).

Eigenschaften. Graugelbe, krystallische Masse mit freien Krystallen in den Drusenräumen. KEKULÉ. Fast weiß, LEMOINE, amorph, blaßgelb, BERZELIUS, gelb, SERULLAS. — Schmilzt gegen 290°. LEMOINE. — Bleibt nach dem Schmelzen lange weich und durchsichtig, wie zäher Schwefel, wird beim Erstarren undurchsichtig. BERZELIUS. Sublimirt unter dem Siedepuncte des Schwefels. BERZELIUS. Raucht und leuchtet nicht im Dunkeln. BERZELIUS.

			BERZELIUS.
2 P	62	39,24	39,39
3 S	96	60,76	60,61
P^2S^3	158	100,00	100,00

[Ein Aequivalent Phosphorsulphür = PS^3 = 79.]

Zersetzungen. Verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit weißlich gelber Flamme und dickem Rauch. BERZELIUS. — Zersetzt sich leicht an der feuchten Luft, BERZELIUS, LEMOINE, unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von etwas Phosphorsäure, BERZELIUS. Zersetzt sich mit Wasser zu Schwefelwasserstoff und phosphoriger Säure. KEKULÉ; LEMOINE. — Löst sich leicht in kalten wässrigen kohlens. Alkalien unter Abscheidung von Schwefel. BERZELIUS. — Mit organischen Verbindungen, wie Weingeist, Essigsäure u. s. w., zersetzt es sich zu den entsprechenden Schwefelverbindungen, wie Mercaptan, Thiacetsäure u. s. w. und phosphoriger Säure. $3C^2H^4O^2 + P^2S^3 = 3C^2H^4OS + P^2$[illegible] KEKULÉ.

Verbindungen. Das Phosphorsulphür verbindet sich mit Schwefelmetallen zu Phosphorsulphür-Schwefelmetallen. 1 At. desselben erfordert 2 At. Schwefelmetall zur Sättigung. BERZELIUS.

Das Phosphorsulphür löst sich leicht in kaustischen Alkalien und Ammoniak. Die Lösungen sind blaßgelb gefärbt und geben mit Säuren einen leichten, flockigen fast weißen Niederschlag, der sich langsam zu Boden setzt und wenn er sich gesammelt hat, eine blaßgelbe Farbe hat; er kann gewaschen und getrocknet werden. In diesem Zustande wird das Phosphorsulphür weniger leicht von der Luft zersetzt als im geschmolzenen oder sublimirten Zustande. BERZELIUS.

E. *Phosphorsulphid* oder *Fünffachschwefelphosphor*. P^2S^5.

Sulphophosphorsäure.

Bildung. 1. Beim Zusammenschmelzen von Schwefel und Phosphor in geeigneten Verhältnissen. — 2. Wenn der flüssige Einfachschwefelphos-

in einem Strom von Salzsäuregas erhitzt wird. Eine blasse Flüssigkeit destillirt über, welche aus einer Lösung von Fünffachschwefelphosphor in flüssigem Einfachschwefelphosphor besteht, und giebt eine kleine Menge des ersteren in krystallischen Schuppen. BERZELIUS.

Darstellung. 1. Man schmilzt 2 At. amorphen Phosphor und 5 At. Schwefel in einer Kohlensäureatmosphäre zusammen. Die Vereinigung erfolgt unter lebhafter Erhitzung, so daß ein Theil der Masse sublimirt, aber ohne Explosion. KEKULÉ. — 2. 1 At. fester Einfachschwefelphosphor wird mit 4 At. Schwefel gemischt und das Gemenge in einer sauerstofffreien Atmosphäre erhitzt, bis beide Körper sich vereinigt haben. Die Vereinigung ist mit einer plötzlichen Wärmeentwickelung verbunden, durch welche ein Theil der Verbindung schnell sublimirt wird. Eine Explosion oder Lichtentwicklung findet dabei nicht statt. — 3. 1 At. Einfachschwefelphosphor-Schwefelmangan wird mit 4 At. Schwefel erhitzt. Die Verbindung sublimirt bei gelinder Erwärmung, während Schwefelmangan zurückbleibt. Einfachschwefelphosphor-Schwefelsilber giebt beim Erhitzen mit 4 At. Schwefel Fünffachschwefelphosphor-Schwefelsilber, während die Hälfte des Fünffachschwefelphosphors sublimirt.

Eigenschaften. Graugelb, KEKULÉ, krystallisch, BERZELIUS. Wenn sich bei langsamem Krystallisiren einzelne Krystalle bilden, so sind diese durchsichtig und so wenig gelb gefärbt, daß sie, wenn sie dünn sind, farblos erscheinen; die Flächen sind tief gestreift. Nach dem Destilliren wird die Flüssigkeit beim Erstarren krystallisch und läßt sich leicht vom Glase ablösen. Bei raschem Erkalten krystallisirt sie nicht, sondern bildet eine bald gelbe und durchsichtige, bald undurchsichtige weiße Masse. Nach 2, aus dem rothen Einfachschwefelphosphor erhalten, muß der Fünffachschwefelphosphor erst sublimirt werden, um beim Erkalten zu krystallisiren. Nach dem Schmelzen und Erhitzen auf den Siedpunct hat er eine dunklere Farbe als Schwefel. — Der Siedpunct liegt höher als der des Schwefels, die Farbe des Gases ist weniger tief als die des Schwefelgases. BERZELIUS. — Siedet bei 530°. HITTORF (*Pogg.* 126, 196; *J. B.* 1865, 130).

			BERZELIUS.
2 P	62	27,93	28,06
5 S	160	72,07	71,94
P^2S^5	222	100,00	100,00

[Ein Aequivalent Fünffachschwefelphosphor = PS^5 = 111.]

Zersetzungen. An der Luft erhitzt verbrennt das Phosphorsulphid mit blasser Phosphorflamme und starkem Rauch. BERZELIUS. — In feuchter Luft zersetzt es sich fast so leicht wie Phosphorsulphür und verwandelt sich in Phosphorsäure. BERZELIUS. — Mit Wasser zersetzt es sich zu Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff. $P^2S^5 + 8H^2O = 2H^3.O^3.PO + 5H^2S$. KEKULÉ. — Mit Phosphorchlorid setzt es sich zu Chlorschwefelphosphor um. $P^2S^5 + 3PCl^5 = 5PSCl^3$. WEBER (*Berl. Akad. Ber.* 1859, 325; *J. B.* 1859, 80). — Mit Chlorkohlenstoff auf 200° erhitzt, bildet es Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefelphosphor. RATHKE (I, 2, 226). — Löst sich in kaustischen Alkalien und Ammoniak, ähnlich wie ein zerfließliches Salz sich in Wasser löst. Die Lösung hat eine blaßgelbe Farbe, Säuren fällen daraus Schwefel und bewirken eine reichliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Es scheint kein Fünffachschwefelphosphor-Schwefelalkali in Berührung mit Wasser bestehen zu können. Kohlens. Kali und Natron lösen das Phosphorsulphid in der Kälte langsam auf, indem zugleich eine große Menge Schwefelflocken abgeschieden werden. Beim Erhitzen der Flüssigkeit auf 60° zersetzt sich der Fünffachschwefelphosphor mit großer Schnelligkeit, indem geruchlose Kohlensäure entweicht; Schwefel wird hierbei nicht ausgeschieden. Beim Kochen entwickelt die Flüssigkeit Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. BERZELIUS. — Mit vielen organischen Stoffen zersetzt er sich zu Phosphorsäure und den entsprechen-

den organischen Schwefelverbindungen, z. B. mit Essigsäure oder Weingeist zu Phosphorsäure und Thiacetsäure oder Mercaptan. KEKULÉ. — Er bildet mit Weingeist Diäthyldisulphophosphorsäure (*Suppl.* 232) und Disulphophosphorsäureäther (*Suppl.* 235) und Schwefelwasserstoff, aber nur wenig Mercaptan. CARIUS (*Ann. Pharm.* 112, 190; *J. B.* 1859, 442).

Verbindungen. Mit Schwefelmetallen zu Phosphorsulphid - Schwefelmetallen. 1 At. Phosphorsulphid verbindet sich mit 2 At. Schwefelmetall. BERZELIUS.

F. *Zwölffach-Schwefelphosphor.* P^2S^{12}.

Phosphorsupersulphuret.

Darstellung. Beim Auflösen einer geringen Menge Schwefel in flüssigem Einfachschwefelphosphor in der Wärme erhält man beim Abkühlen den Zwölffachschwefelphosphor in regelmäßigen Krystallen. Schmilzt man bei einer Temperatur, die 100° nicht übersteigt, 1 At. Einfachschwefelphosphor mit 2 oder 4 At. Schwefel, so erhält man doch immer nur diese Krystalle von Zwölffachschwefelphosphor, die sich aus einer Mutterlauge von Einfachschwefelphosphor ausscheiden. Bei 4 At. Schwefel erstarrt die ganze Masse beim Erkalten: bringt man sie in eine geneigte Stellung, so tropft Einfachschwefelphosphor davon ab. Steigt die Temperatur beim Zusammenschmelzen über 100°, so explodirt die Masse und es bildet sich Phosphorsulphid. Die Explosion ist am heftigsten, wenn man 4 At. Schwefel auf 1 At. Einfachschwefelphosphor nimmt. Bei einer größeren Menge Schwefel bleibt der Ueberschuß als zäher Schwefel zurück, der diesen Zustand lange behält.

In gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten, wenn man gleiche Atome flüssigen Einfachschwefelphosphor und Schwefel im geschlossenen Gefäße im Wasserbad zusammenschmilzt und in demselben langsam erkalten läßt. Es scheiden sich wenige große Krystalle aus, die von Einfachschwefelphosphor durchdrungen sind, welcher die frischen Bruchflächen an der Luft rauchen macht. Man befreit sie davon durch langes Aussetzen der zerkleinerten Krystalle an feuchte Luft, wobei sich der Einfachschwefelphosphor zu Phosphorsäure und Schwefelsäure oxydirt: man entfernt diese durch Waschen und trocknet über Vitriolöl.

Eigenschaften. Gelbe glänzende Krystalle mit vielen Flächen, ähnlich den natürlichen Schwefelkrystallen; nach bestimmten Richtungen spaltbar, nahe beim Schmelzpunct des Schwefels schmelzend und ohne Zersetzung destillirbar. Das Destillat krystallisirt nicht, sondern bleibt lange nach dem Erkalten noch weich. — Wenn der Zwölffachschwefelphosphor beim Destilliren nicht frei von Einfachschwefelphosphor ist, so findet beim Erhitzen eine Explosion statt, indem sich Fünffachschwefelphosphor bildet, diese Explosion ist jedoch nur dann stark genug, um das Gefäß zu zertrümmern, wenn die Beimengung von Einfachschwefelphosphor beträchtlich ist.

			BERZELIUS.
2 P	64	14,29	13,979
12 S	384	85,71	86,021
P^2S^{12}	448	100,00	100,000

Verhält sich gegen kaustische Alkalien wie ein Gemenge von Schwefel und Einfachschwefelphosphor. Es entsteht phosphors. und unterschwefligs. Kali und Fünffachschwefelkalium. — Läßt sich in gelinder Wärme mit noch mehr Schwefel zusammenschmelzen. BERZELIUS (*Lehrb.* 5. Aufl. 1, 857; *Ann. Pharm.* 46, 129 u. 251).

Nach DUPRÉ (*Ann. Chim. Phys.* 73, 440) krystallisirt aus einer Lösung von Schwefel in flüssigem Schwefelphosphor ein Körper von der Zusammensetzung P^2S^{12}.

G. *Schwefelsaurer Phosphorwasserstoff.* — Vitriolöl absorbirt das Phosphorwasserstoffgas anfangs ohne Zersetzung. BUFF. Die bei abgehaltener Luft aufbewahrte Flüssigkeit zersetzt sich schon in 24 Stunden unter Entwicklung schwefliger Säure, Bildung von Phosphorsäure und Absatz eines gelben Pulvers von phosphorfreiem Schwefel. H. ROSE. Nach BUFF soll sie Phosphor absetzen. — Die frisch bereitete Verbindung in Wasser getröpfelt, entwickelt sogleich schwerentzündliches Phosphorwasserstoffgas

serstoffgas, auch wenn zu ihrer Bereitung leichtentzündliches angewandt war; ein Theil des Gases bleibt von der wässrigen Flüssigkeit absorbirt. H. Rose. Ammoniakgas, durch die frisch bereitete Verbindung geleitet, entwickelt eben so viel Phosphorwasserstoffgas, wie absorbirt worden war. Buff (*Pogg.* 16, 366); H. Rose (*Pogg.* 24, 139).

H. *Schwefelphosphorsäure.* $H^3PSO^3 = H^3.O^3.PS$.

Nicht für sich bekannt, sondern nur in Verbindung mit Basen.

Man erwärmt Chlorschwefelphosphor mit überschüssiger mäßig concentrirter Natronlauge. Die Flüssigkeit geräth ins Sieden, so daß ein Theil des Chlorschwefelphosphors überdestillirt. Nach beendeter Einwirkung läßt man erkalten; die Masse erstarrt zu Krystallen von schwefelphosphors. Natron, die man durch Waschen mit wenig kaltem Wasser und Umkrystallisiren von dem gleichzeitig gebildeten Kochsalz und überschüssigem Natron befreit. $PSCl^3 + 6Na.O.H = Na^3.O^3.PS + NaCl + 3H^2O$. Wurtz.

Die Säure wird aus dem Salze durch die schwächsten Säuren abgeschieden, zerfällt aber sofort in Schwefelwasserstoff und Phosphorsäure. $H^3.O^3.PS + H^2O = H^3.O^3.PO + H^2S$. — Jod, Brom, Chlor, Salpetersäure verwandeln die Säure unter Ausscheidung von Schwefel sofort in Phosphorsäure. $Na^3.O^3.PS + 2Cl = NaH^2.O^3.PO + 2NaCl + S$.

Das schwefelphosphors. Natron reagirt alkalisch. — Schwefelphosphors. Kalk, Baryt und Strontian sind unlöslich. Das Nickel- und das Kobaltsalz wird beim Kochen geschwärzt. Das Bleisalz ist in frischem Zustande weiß, wird aber in wenigen Stunden schwarz, indem sich Schwefelblei ausscheidet. Wurtz (*Ann. Chim. Phys.* [3] 20, 472; *J. B.* 1847 u. 1848, 362).

Fernere Verbindungen des Schwefels.

A. Mit Selen. — B. Mit Jod. — C. Mit Brom. — D. Mit Chlor. — E. Mit Fluor. — F. Mit Stickstoff.

G. Mit Metallen. *Schwefelmetalle*, *Sulphures métalliques*, *Sulfurete* oder *Sulfobasen*, wenn sie elektropositiver, *Sulfide* oder *Sulfosäuren*, wenn sie elektronegativer sind. Die Verbindung eines Alkalimetalls mit Schwefel heißt auch *Schwefelleber*, *Hepar sulphuris.*

Die Verbindung erfolgt vorzüglich nach folgenden Verhältnissen: 1 At. Metall auf 1 oder 2 At. Schwefel, und 2 At. Metall auf 1, 2, 3, 4, 5 At. Schwefel.

Bildung und Darstellung der wasserfreien Schwefelmetalle. 1. Man bringt das Metall mit Schwefel bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur zusammen. Fein vertheiltes Kupfer, Zimmermann, und Natrium, Winkelblech, verbinden sich beim Zusammenreiben schon bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Schwefel. Mehrere Metalle, wie Mangan, Zinn, Blei, Nickel, verbinden sich mit ihm bei dessen Siedpunct und verbrennen daher im Schwefeldampf; noch andere, wie Eisen, gehen erst in der Glühhitze diese Verbindung ein. — Die Verbindung des Metalls mit dem Schwefel erfolgt meistens unter lebhafter Feuerentwicklung; der Schwefel vertritt, dem Metall gegenüber, die Stelle des Sauerstoffs. — Erhitzt man Schwefel in einem Glaskolben, bis dieser mit Schwefeldampf gefüllt ist, so verbrennen hierin dünne Blättchen von Kupfer oder Silber, Berzelius, Stanniol- oder Blei-Blättchen und das hineinfallende Pulver von Mangan, Nickel oder Kupfer, Winkelblech, mit Lebhaftigkeit. Ein eiserner Clavierdrath verbrennt darin, wenn sich an seinem Ende ein Stück Kalium oder Natrium befindet, welches die Entzündung einleitet.

Winkelblech (*Ann. Pharm.* 21, 34). Wirft man in einen am Schwanzstück glühenden Flintenlauf ein Stück Schwefel, und bläst dessen Dampf zum Zündloch hinaus, so verbrennt ein hineingehaltener Metalldrath, z. B. von Eisen, mit lebhaftem Lichte zu Schwefelmetall. Hare. Da die Temperatur, bei welcher sich der Schwefel mit den meisten Metallen vereinigt, über seinem Siedpunct liegt, so verdampft der mit ihnen gemengte Schwefel größtentheils, bevor die Metalle hinreichend erhitzt sind. Um dennoch die Verbindung zu bewerkstelligen, bringt man entweder a. den Schwefel in den untern Theil des Tiegels, die Metallfeile, z. B. Eisenfeile darüber, umgiebt den bedeckten Tiegel in einem Windofen mit todten Kohlen, und legt glühende darüber, so daß die sich von oben nach unten verbreitende Hitze den Schwefel erst dann in Dampf verwandelt, der das Metall durchdringt, wenn dieses hinreichend heiß geworden ist; oder b. man bringt zu unterst wenig Schwefel, darüber das Gemenge von Metallfeile und Schwefel und verfährt eben so; oder c. man erhitzt das Metall in einer Röhre bis zum Glühen, und leitet die Dämpfe des Schwefels darüber; oder d. man erhitzt das Metall mit Schwefel in einem luftleeren verschlossenen Gefäße: der Schwefel verwandelt sich in Dampf, und dieser wird von dem bis zum Glühen erhitzten Metall verschluckt. — 2. Durch Erhitzen eines Metalls in Hydrothiongas. — 3. Durch Glühen eines Metalloxyds mit Schwefel, wobei sich ein Theil des Schwefels mit dem Sauerstoff des Metalloxyds zu unterschwefliger, schwefliger oder Schwefel-Säure, und der andere mit dem Metall vereinigt. — Alle fixen Alkalien, rein oder mit Kohlensäure vereinigt, welche dabei unverändert ausgetrieben wird, liefern beim Glühen mit Schwefel ein Gemisch von 3 At. Schwefelmetall und 1 At. schwefels. Metalloxyd. $4K^2.O^2.CO + 16S = 3K^2S^5 + K^2.O^2.S^2O^2 + 4CO^2$. Beim gelinden Erhitzen von Kalihydrat mit Schwefel bildet sich unterschwefligs. Kali mit Schwefelmetall. Die schweren Metalloxyde dagegen, mit Schwefel geglüht, entwickeln, wenn sie eine Zersetzung erleiden, schweflige Säure, entweder treten sie hierbei sämmtlichen Sauerstoff an den einen Theil des Schwefels ab, und verbinden sich mit dem anderen zu Schwefelmetall (Kupferoxyd, arsenige Säure; $2As^2O^3 + 9S = 2As^2S^3 + 3SO^2$); oder es bleibt ein Theil des Metalloxyds, meistens wohl die Hälfte, unzersetzt, und bildet mit dem Schwefelmetall eine eigene Verbindung (Manganoxydul). Manche Metalloxyde erleiden keine Veränderung durch Glühen mit Schwefel; erhitzt man sie dagegen mit einem Gemenge von kohlens. Kali und gleichviel Schwefel (woraus sich Fünffach-Schwefelkalium erzeugt) zuerst gelinde, dann, wenn die Kohlensäure ausgetrieben ist, im bedeckten Porzellantiegel ½ Stunde lang bis zum starken Rothglühen, so zieht Wasser aus der erkalteten Masse das Schwefelkalium, während das andere Schwefelmetall als ein glänzendes krystallisches Pulver unaufgelöst bleibt. Auf diese Weise gelang es Berzelius, die Verbindung des Ceriums, Chroms und Urans mit Schwefel darzustellen. Wahrscheinlich verwandelt sich hierbei ein Theil des Fünffach-Schwefelkaliums mit dem anderen Metalloxyd in schwefels. Kali und in das andere Schwefelmetall. — Auch beim Erhitzen von vielen Metallen, Metalloxyden oder Metallsalzen mit Schwefel und Wasser oder mit wässriger schwefliger Säure in geschlossenen Gefäßen auf 200° bilden sich Schwefelmetalle, zum Theil in krystallischer Form. Geitner (*Ann. Pharm.* 129, 350; *J. B.* 1864, 140). — Bringt man Schwefelstücke, mit einem Drath des entsprechenden Metalls umwickelt in Metallsalzlösungen, z. B. mit Kupferdrath umwickelt in Kupfersalzlösung, so fällt er in einigen Fällen krystallisirtes Schwefelmetall. Wicke (*Ann. Pharm.* 82, 146; *J. B.* 1852, 339). — Eben so bildet Schwefel beim Kochen mit vielen Metallsalzlösungen etwas Schwefelmetall. Parkman (*Sill. Am. J.* [2] 33, 328; *J. B.* 1861, 129). — 4. Man leitet über das glühende Metalloxyd die Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs. — Hierbei bildet der Kohlenstoff mit dem Sauerstoff des Metalloxyds Kohlenoxyd oder Kohlensäure, und der Schwefel tritt an das reducirte Metall ($TiO^2 + CS^2 = TiS^2 + CO^2$). — 5. Man zersetzt ein Metalloxyd durch Schwefelwasserstoff. So viele Atome Sauerstoff das Metalloxyd hält, so viele Atome Schwefel treten an dessen Stelle. $PbO + H^2S = PbS + H^2O$; — $Fe^2O^3 + 3H^2S = Fe^2S^3 + 3H^2O$; — $SnO^2 + 2H^2S = SnS^2 + 2H^2O$; — $As^2O^3 + 3H^2S = As^2S^3 + 3H^2O$; — $As^2O^5 + 5H^2S = As^2S^5 + 5H^2O$. — a. Man leitet über das glühende Metalloxyd Schwefelwasserstoffgas.

Das gebildete Schwefelmetall nimmt oft noch mehr Schwefel aus dem Schwefelwasserstoff auf, unter Freimachung von Wasserstoff (Eisen); bisweilen absorbirt es noch unzersetztes Schwefelwasserstoffgas (Kalium). — b. Man leitet das Schwefelwasserstoffgas zu den in Wasser vertheilten oder gelösten schweren Metalloxyden oder Metallsäuren. — c. Man leitet durch in Säuren gelöste schwere Metalloxyde oder Metallsäuren Schwefelwasserstoffgas. Dieses fällt, auch wenn eine, nur nicht zu concentrirte, stärkere Säure bedeutend vorwaltet, die Oxyde und Säuren des Molybdäns, Arsens, Antimons, Tellurs, Wismuths, Kadmiums, Zinns, Bleis, Kupfers und der edlen Metalle. Der Niederschlag ist wasserfreies reines Schwefelmetall, und hält nur bei Quecksilberoxyd, wofern der Schwefelwasserstoff nicht im Ueberschuß einwirkt, unzersetztes Quecksilberoxydsalz beigemischt. — Die Zersetzung zwischen Metalloxyd und Schwefelwasserstoff erfolgt bei mehreren Metalloxyden schon bei gewöhnlicher Temperatur (Bleioxyd), indem man gasförmigen oder wässrigen Schwefelwasserstoff mit dem reinen oder dem in Säure gelösten Metalloxyde zusammenbringt; vergl. Schwefelwasserstoff, S. 219; bei anderer in höherer (Wolframsäure). Mit in Wasser gelösten Metalloxyden, wie Alkalien, erzeugt der Schwefelwasserstoff Auflösungen, die durch Abdampfen bei abgehaltener Luft trockne Schwefelmetalle geben. — 6. Man läßt Wasserstoffgas oder Kohle in der Glühhitze auf unterschwefligs., schwefligs. oder schwefels. Metalloxyde einwirken (S. 188 u. 211). $K^2.O^2.SO^2 + 8H = K^2S + 4H^2O$; — $Pb.O^2.SO^2 + 2C = PbS + 2CO^2$. — 7. Durch Zersetzung der Lösung eines schweren Metallsalzes durch die eines Schwefelalkalimetalls. — Je nachdem das Schwefelalkalimetall 1, 2, 3, 4 oder 5 At. Schwefel hält, tritt eine verschiedene Atomzahl Schwefel an das schwere Metall, und da dieses nicht nach allen diesen Verhältnissen beständige Schwefelverbindungen zu bilden vermag, so zersetzt sich die zuerst entstandene höhere Schwefelungsstufe rasch in Einfach-Schwefelmetall und Schwefel. Schiff (*Ann. Pharm.* 115, 68; *J. B.* 1860, 82). $K^2S + Pb.O^2.2NO^2 = PbS + 2K.O.NO^2$. — $K^2S^5 + HgCl^2 = 2KCl + HgS + 4S$.

Die Schwefelmetalle sind fest und spröde (nur Schwefelkupfer und Schwefelsilber zeigen einige Ductibilität), meistens krystallisirbar; ihr spec. Gew. ist häufig niedriger, als das durch Rechnung sich ergebende Mittel. Die leichten Schwefelmetalle sind blaßgelb oder braun und ohne Metallglanz, die schweren sind verschieden, meist dunkel gefärbt und zeigen theils Durchsichtigkeit ohne Metallglanz, *Blenden*, theils Undurchsichtigkeit mit Metallglanz, *Kiese*, *Glanze*. Die Schwefelverbindungen der leichtflüssigen Metalle sind schwerer, die der strengflüssigen sind leichter schmelzbar, als das Metall. Meistens sind sie minder verdampfbar, als das reine Metall.

Man erhält viele Schwefelmetalle in demselben Zustande, wie sie in der Natur vorkommen, indem man die Metallsalzlösung in hoher Temperatur und unter starkem Druck durch Einfach- oder Mehrfach-Schwefelkaliumlösung zersetzt. Senarmont (*Ann. Chim. Phys.* [3] 30, 129; *J. B.* 1850, 266). Die so oder in anderer Weise dargestellten amorphen Schwefelmetalle kann man in manchen Fällen krystallisirt erhalten, wenn man sie unter starkem Druck in hoher Temperatur (200 bis 250°) löst in wässrigem zweifach-kohlens. Natron, oder in wässrigem Schwefelkalium, oder in Wasser, welches unter hohem Druck mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist (z. B. durch Zusatz von Wasserstoffschwefel zu der Mischung von Schwefelmetall und ausgekochtem Wasser), worauf sie beim Erkalten sich krystallisch abscheiden. Oder man läßt auch sogleich die Zersetzung der Metallsalzlösung in hoher Temperatur durch Schwefelkalium in Gegenwart überschüssigen zweifach-kohlens. Natrons stattfinden. Senarmont (*Ann. Chim. Phys.* [3] 32, 129; *J. B.* 1851, 316). — Andere Bildungsweisen künstlich krystallisirter Schwefelmetalle s. S. 229.

Zersetzungen der Schwefelmetalle. 1. Einige Metalle verlieren den Schwefel in höherer Temperatur (Gold), andere lassen ihn, selbst in der höchsten Hitze gar nicht (Zink), oder, wenn sie mehr als 1 At. Schwefel enthalten (Eisen, Zinn), nur zum Theil fahren. — 2. Trocknes Sauerstoffgas wirkt

nicht auf die Schwefelmetalle bei der gewöhnlichen Temperatur; feuchtes verwandelt mehrere (Eisen) langsam in schwefels. Metalloxyde. In der Hitze der Luft oder dem Sauerstoff ausgesetzt, geben sie entweder schweflige Säure und Metall (Silber); oder schweflige Säure und Metalloxyd (Antimon, Wismuth, Zinn, auch Eisen, bei zu großer Hitze), oder schwefels. Metalloxyd (Alkalimetalle, und, bei sehr schwacher Glühhitze, Eisen und Kupfer). In einer an beiden Enden offnen Glasröhre erhitzt, geben sie schweflige Säure, durch den Geruch und die Entfärbung eines hineingesteckten feuchten Fernambukpapiers erkennbar. Mit kohlens. Natron auf der Kohle geschmolzen, liefern sie eine Masse, welche beim Befeuchten Silber, auf das sie gelegt ist, schwärzt, und mit Säuren Hydrothion entwickelt. — 3. Salpetersäure, und noch leichter Salpetersalzsäure, zersetzt die meisten Schwefelmetalle in Metalloxyd, Schwefel und Schwefelsäure; rauchende Salpetersäure wirkt besonders heftig, zum Theil bis zur Feuerentwicklung. Auch unterchlorige Säure und ihre Salze erzeugen Metalloxyd und Schwefelsäure. — Beim Erhitzen mit salpeters., chlors., broms., jods. Salzen wird ebenfalls Metalloxyd und Schwefelsäure gebildet, meistens unter sehr heftiger Verpuffung. — 4. Jod, Brom, Chlor, letzteres oft schon bei gewöhnlicher Temperatur, erzeugen mit vielen Schwefelmetallen Jod-, Brom- oder Chlormetall und Jod-, Brom- oder Chlorschwefel. In wässriger Lösung zersetzen sie ebenfalls die meisten Schwefelmetalle; das Chlor bildet dabei mit dem Schwefel und Wasser Salzsäure und Schwefelsäure. — Auch die unlöslichen Schwefelmetalle werden durch Jodlösung zersetzt. Filhol u. Mellier (*Compt. rend.* 67, 1199). — 5. Wässrige Säuren, auch verdünnte Salpetersäure, zersetzen viele Schwefelmetalle in Schwefelwasserstoffgas und Salz. Warme concentrirte Salzsäure zersetzt auf diese Weise sogar die Schwefelverbindungen des Antimons, das Anderthalb-Schwefelwismuth, sowie das Schwefelkadmium, Schwefelblei und das Zinnsulphür. Viele für sich durch Salzsäure nicht zersetzbare Schwefelmetalle entwickeln in Berührung mit Eisen oder Zink und Salzsäure Schwefelwasserstoff; andere, wie Realgar, Auripigment, Molybdänglanz, werden auch so nicht durch Salzsäure zersetzt. v. Kobell (*J. pr. Chem.* 71, 146; *J. B.* 1857, 122). — Salzsäuregas erzeugt mit den meisten Schwefelmetallen, zum Theil erst in der Hitze, Schwefelwasserstoff und Chlormetall. — Wasserfreie Schwefelsäure zersetzt Schwefelkalium, Schwefelblei, Schwefelantimon unter Bildung von schwefels. Salz und schwefliger Säure oder blauer Schwefellösung. — 6. Fünffach-Chlorphosphor zersetzt sich mit Schwefelmetallen meistens leicht, zum Theil unter Feuererscheinung, zu Chlormetall und Chlorschwefelphosphor. $PbS + PCl^5 = PbCl^2 + PSCl^3$. Weber (*Berl. Akad. Ber.* 1859, 325; *J. B.* 1859, 80). — 7. Alkalien auf trocknem und auf nassem Wege zersetzen viele schwere Schwefelmetalle durch Bildung von Schwefelalkalimetall und schwerem Metalloxyd, die dann oft in neue Verbindungen treten. — 8. Wässriges übermangans. Kali oxydirt bei Gegenwart von kohlens. Alkali die Schwefelmetalle zu Metalloxyd und Schwefelsäure. Péan de Saint-Gilles (*Ann. Chim. Phys.* [3] 55, 374; *J. B.* 1858, 583). — 9. Beim Glühen mit Metalloxyden (z. B. Bleioxyd) und metalls. Salzen wird der Schwefel und meistens auch das Metall der Schwefelmetalle oxydirt. — 10. Wasserstoffgas zersetzt in der Glühhitze nur das Schwefelantimon, -Wismuth, -Zinn, -Kupfer und -Silber in Schwefelwasserstoff und Metall. H. Rose (*Pogg.* 4, 109). — 11. Kohle entzieht bei heftigem Glühen einigen Schwefelmetallen allen oder einen Theil ihres Schwefels, Schwefelkohlenstoff erzeugend.

Die meisten schweren Schwefelmetalle bleiben im Wasser unverändert. Nur Schwefelmolybdän, -Wolfram und -Arsen lösen sich im fein vertheilten Zustande ein wenig in Wasser, und werden daraus durch Säuren, auch durch Schwefelwasserstoff gefällt. Berzelius. — Leitet man Wasserdampf über stark glühende schwere Schwefelmetalle, so zerfallen viele in Hydrothion und Metalloxyd, welches sich dann oft noch mit dem übrigen Schwefelmetall in Metall und schweflige Säure zersetzt. Regnault. — Schwefelaluminium und Schwefelsilicium zerfallen bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser in Schwefelwasserstoff und Metalloxyd. Schwefelbarium, -Strontian und -Calcium zerfallen mit Wasser in Oxydhydrat, welches wegen seiner geringen Löslichkeit zuerst krystallisirt, und in gewässertes Hydrothion-Schwefelmetall. Einfach-Schwefelkalium und -Natrium bilden unter starker Wärmeentwicklung mit wenig Wasser eine ölige oder eine krystallische Verbindung, in mehr Wasser löslich, diese Lösung ist entweder als gewässertes Einfach-Schwefelmetall oder vielleicht auch als ein Gemisch von freiem Alkalihydrat und Schwefelwasserstoff-Schwefelmetall zu betrachten. Durch viel Wasser werden die Schwefelverbindungen der Alkali- wie der Erdalkalimetalle vollständig zersetzt. Sehr verdünnte Lösungen geben mit Nitroprussidnatrium nicht mehr die den löslichen Schwefelmetallen zukommende purpurrothe Färbung und verlieren beim Durchleiten von Wasserstoff oder im luftleeren Raum allen Schwefelwasserstoff. Béchamp (*Compt. rend.* 67, 825; *J. B.* 1868, 158). Fünffach-Schwefelkalium und -Natrium lösen sich in Wasser unter Kälteerzeugung zu Lösungen von gewässerten Fünffach-Schwefelmetallen.

Verbindungen der Schwefelmetalle mit Wasser.

a. *Gewässerte Schwefelalkalimetalle*, mit Inbegriff des *Schwefelammoniums*.

α. Gewässerte Einfach-Schwefelmetalle oder *Einfach-Hydrothion-Alkalien.*

Man erhält sie: 1. Durch Zusammenbringen der Einfach-Schwefelmetalle mit Wasser. — 2. Indem man Hydrothiongas durch die in Wasser gelöste oder vertheilte Basis leitet. Das Dasein von gewässertem Einfach-Schwefelbarium, -Strontium und -Calcium ist nach H. Rose's Versuchen zweifelhaft. Sättigt man die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, so erhält man ein Schwefelwasserstoff-Schwefelmetall. $K.O.H + H^2S = K.S.H + H^2O$. Diese Verbindung wird durch Zufügen von eben so viel Basis, wie man angewandt hatte, in gewässertes Einfach-Schwefelmetall übergeführt.

Die Hydrothionalkalien sind krystallisch oder ölig, farblos, in Wasser löslich, reagiren stark alkalisch, wirken ätzend, schmecken scharf und bitter, riechen nach Schwefelwasserstoff, sofern dieser durch die Kohlensäure der Luft langsam ausgetrieben wird. — In der Hitze verflüchtigt sich das Schwefelammonium; die übrigen lassen, bei abgehaltener Luft abgedampft. Einfach-Schwefelmetall. Ihre wässrige Lösung, mit Schwefel gekocht, nimmt noch 4 At. Schwefel auf, und wird zu einer Lösung von Fünffach-Schwefelmetall. $K^2S + 4S = K^2S^5$. — An der Luft verwandeln sich die gelösten Verbindungen allmählich durch Oxydation zuerst, unter gelber Färbung, in Fünffach-Schwefelmetall und Alkalihydrat ($5K^2S + 4O + 4H^2O = K^2S^5 + 8K.O.H$); dieses geht durch weitere Oxydation in unterschwefligs., dann in schwefels. Alkali über. $K^2S^5 + 8K.O.H + 16O = 5K^2.O^2.SO^2 + 4H^2O$. Das

unterschwefligs. Alkali bildet sich schnell beim Kochen der Lösung an der Luft, vorzüglich bei Gegenwart von kohlens. Alkali. Daher findet sich in eingekochten mineralischen Schwefelwässern unterschwefligs. Alkali. FUCHS (*Kastn. Arch.* 7, 101), L. A. BUCHNER (*Repert.* 61, 19). — Lufthaltiges Wasser wirkt vermöge des absorbirten Sauerstoffs auf dieselbe Weise, jedoch in der Kälte langsam. Löst man Schwefelnatrium in lufthaltigem Wasser, und filtrirt nach 1/2 Stunde durch Bleizucker, so entwickelt die Flüssigkeit beim Kochen ein Gasgemenge, noch 26,6 Proc. Sauerstoffgas haltend; fällt man erst nach 4 Stunden, so hält das hierauf durch Kochen entwickelte Gasgemenge noch 6 Proc. Sauerstoffgas; hat das lufthaltige Wasser die Temperatur von 87,5°, und fällt man nach 1/2 Stunde, so hält das Gasgemenge blos 4,8 Proc. Sauerstoffgas. ANGLADA (*Ann. Chim. Phys.* 20, 260). — Kleine Mengen von schwefliger Säure erzeugen unter Fällung von Schwefel ein Gemisch von unterschwefligs. Alkali und Schwefelwasserstoff-Schwefelmetall; größere Mengen nur ersteres. — Braunstein wirkt vermöge seines Sauerstoffs ähnlich. — Wenig Chlor erzeugt Chlormetall und Fünffach-Schwefelmetall, $5K^2S + 8Cl = 8KCl + K^2S^5$; überschüssiges Chlor erzeugt durch Zersetzung des Wassers, dessen Wasserstoff es aufnimmt, bei Kali und Natron Chlormetall und zweifach-schwefels. Alkali; $K^2S + 4H^2O + 8Cl = KH.O^2.SO^2 + KCl + 7HCl$. — Säuren, wofern sie nicht durch Oxydation eine andere Zersetzung bewirken, auch die schwächsten, wie Kohlensäure, verwandeln, in geringer Menge zugefügt, die Einfach-Hydrothionalkalien in Zweifach-Hydrothionalkalien, und treiben bei größerer Menge aus diesen das Hydrothion völlig aus.

β. *Gewässerte Schwefelwasserstoff-Schwefelalkalimetalle. Sulfhydrate* von BERZELIUS, *Sulfhydrüre* von H. ROSE.

Man erhält sie: 1. Durch Zusammenbringen von Hydrothion-Schwefelmetall mit Wasser. — 2. Durch Sättigung der in Wasser gelösten oder vertheilten Basis mit Schwefelwasserstoff (S. 247). — Sie sind farblos und größtentheils krystallisirbar. — Bei abgehaltener Luft abgedampft, verdampfen sie entweder (Schwefelammonium), oder sie lassen trockne Schwefelwasserstoff-Schwefelmetalle (die Verbindungen der Alkalimetalle) oder sie entwickeln Schwefelwasserstoff und lassen Metalloxyd (Magnesia). In Wasser gelöst, verwandeln sie sich beim Kochen mit Schwefel in wässrige Fünffach-Schwefelmetalle unter Entwicklung der Hälfte ihres Schwefels als Schwefelwasserstoff. — Auch bei der Fällung mit neutralem schwefels. Manganoxydul, Eisenoxydul oder Zinkoxyd entwickeln sie die Hälfte ihres Schwefels als Schwefelwasserstoff. Hierdurch unterscheiden sie sich von den Einfach-Schwefelalkalimetallen, welche die genannten schwefels. Salze, wenn sie keine überschüssige Säure halten, fällen, ohne einen Geruch nach Hydrothion zu entwickeln. — Alle Säuren treiben aus ihnen Schwefelwasserstoff aus. — Zwischen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff findet reciproke Affinität statt. Leitet man Kohlensäure durch Schwefelwasserstoff-Schwefelmetall, so wird unter Bildung von zweifach-kohlens. Alkali allmählich aller Schwefelwasserstoff ausgetrieben. Aus Schwefelwasserstoff-Schwefelcalcium fällt Kohlensäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung zuerst einfach-kohlens. Kalk, der sich dann als zweifach-saurer löst. L. A. BUCHNER. — Leitet man umgekehrt Schwefelwasserstoffgas durch in Wasser gelöstes oder vertheiltes einfach- oder zweifach-kohlens. Ammoniak, Kali, Natron, Baryt, Strontian, Kalk oder Magnesia, so entsteht zuerst Schwefelwasserstoff-Schwefelmetall neben zweifach-kohlens. Alkali, aber dieses verschwindet bei sehr langem Durchleiten völlig; doch bedarf es größerer Massen von Schwefelwasserstoffgas, um ein kohlens. Salz völlig zu zersetzen, als umgekehrt. In beiden Fällen ist ein großer Ueberschuß des zersetzenden Gases nöthig. Bringt man eine wässrige Lösung von 1 At. Baryt oder

Kalk mit einem Gemenge von 1 At. Kohlensäure und 1 At. Schwefelwasserstoff zusammen, so fällt einfach-kohlens. Baryt oder Kalk nieder, und das Wasser hält zweifach-kohlens. Baryt oder Kalk und Schwefelwasserstoff-Schwefelbarium oder -Calcium gelöst. Je mehr das eine der beiden Gase vorwaltet, desto mehr entsteht von dessen Salz. — Hiernach ist anzunehmen, daß solche Schwefelwässer, welche ein kohlens. Alkali mit überschüssiger Kohlensäure halten, nicht allen Schwefelwasserstoff im freien Zustande, sondern einen kleinen Theil in Gestalt von Schwefelwasserstoff-Schwefelmetall halten. Fuchs (*Kastn. Arch.* 7, 101); O. Henry (*J. Chim. méd.* 1, 257 u. 320); Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* 30, 291; *N. Tr.* 12, 2, 260); L. A. Buchner (*Repert.* 61, 19). — Bei hinlänglicher Verdünnung ist dagegen nur freier Schwefelwasserstoff vorhanden; vergl. S. 249. — Vauquelin's (*J. Pharm.* 11, 124) und O. Henry's Angabe, daß zweifach-kohlens. Kalk oder Baryt nicht durch Schwefelwasserstoff zersetzt werde, ist durch L. A. Buchner widerlegt; die Zersetzung erfolgt allerdings sehr langsam. — Auch kohlens. Magnesia wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Wasser gelöst. Béchamp. — Nicht nur kohlens., sondern auch kiesels., bors., phosphors. Alkalien werden theilweise durch Schwefelwasserstoff zersetzt; wenigstens geben sie mit demselben auf Zusatz von Nitroprussidnatrium blaue Färbung. Filhol. — Die zersetzende Wirkung des Wassers auf Schwefelalkalien wird durch Erwärmen verstärkt. Ein Schwefelwasser, welches bei 75° keine Reaction mit Nitroprussidnatrium gab, färbte sich beim Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur blau. Filhol (*Compt. rend.* 66, 1155).

b. *Gewässerte Schwefelverbindungen der schweren Metalle.*

Fällt man die Salze des Manganoxyduls, Zinkoxyds, Zinnoxyduls, Zinnoxyds, Eisenoxyduls, Kobaltoxyduls oder Nickeloxyduls durch wässriges Einfach-Schwefel- oder Schwefelwasserstoff-Schwefelalkalimetall, so fällt (im letzteren Falle unter Schwefelwasserstoffentwicklung) nicht wasserfreies, sondern gewässertes Schwefelmetall. — Die Niederschläge besitzen oft eine von der des wasserfreien Schwefelmetalls sehr verschiedene Farbe. MnS ist dunkelgrün, MnS,H^2O ist fleischroth. Sie sind geruch- und geschmacklos. — Bei abgehaltener Luft erhitzt, lassen sie unter Entwicklung von Wasser trocknes Schwefelmetall. — An der Luft bei gewöhnlicher Temperatur oxydiren sich mehrere, wie Eisen, theils zu einem Gemenge von Metalloxyd und Schwefel, theils zu schwefels. Metalloxyd. Mit stärkeren Säuren entwickeln sie, das gewässerte Zweifach-Schwefelzinn ausgenommen, Schwefelwasserstoff. — In Wasser sind sie unlöslich.

c. *Gewässerte Fünffach-Schwefelmetalle.* — Ihre Bildung und Darstellung (S. 213). — Nur bei den Alkalien sind diese Verbindungen nachgewiesen; nur die Ammoniakverbindung ist krystallisch erhalten, die übrigen nur in wässriger Lösung.

Rothbraune, oder bei größerer Verdünnung pomeranzengelbe Flüssigkeiten von schwachem Geruch nach Schwefelwasserstoff, ätzend alkalischem und bitterem Geschmack, alkalischer Reaction und ätzender Wirkung.

Die Lösung entfärbt sich an der Luft unter Bildung von unterschwefligs. Salz und Fällung von Schwefel; $K^2S^5 + 3O = K^2.O^2.S^2O + 3S$; daher die Trübung durch lufthaltiges Wasser. Hält die Lösung jedoch freies Alkali, so fällt kein Schwefel nieder, und das zuerst gebildete unterschwefligs. Salz geht in schwefels. über. Gay-Lussac u. Welter. $K^2S^5 + 8K.O.H + 16O = 5K^2.O^2.SO^2 + 4H^2O$. Schweflige Säure und schwefligs. Alkalien erzeugen unter Fällung von Schwefel unterschwefligs. Salz. Aehnlich wirkt übermangans. Kali. Ueberschüssige Salpetersäure bemächtigt sich des Alkalis unter Abscheidung des Schwefels. Andere Säuren, welche keinen Sauerstoff abtreten, wie Salzsäure oder Schwefelsäure, scheiden, wenn sie sogleich in

großem Ueberschuß einwirken, Wasserstoffschwefel ab; fügt man sie umgekehrt nach und nach in kleinen Mengen zu der Lösung, so wirkt der noch unzersetzt gebliebene Theil des Fünffach-Schwefelmetalls auf den abgeschiedenen Wasserstoffschwefel augenblicklich zersetzend (S. 215), so daß Schwefelwasserstoffgas entwickelt und 4 At. Schwefel gefällt werden. — Schwefelwasserstoffgas, durch die Lösung geleitet, erzeugt unter Fällung von 4 At. Schwefel Schwefelwasserstoff-Schwefelmetall. — Quecksilber, Silber und andere Metalle entziehen der Lösung 4 At. Schwefel, so daß wässriges Einfach-Schwefelmetall übrig bleibt.

Verbindungen der Schwefelmetalle mit Schwefelkohlenstoff.

Schwefelkohlenstoff-Schwefelmetalle, Sulfocarbonate von BERZELIUS.

Darstellung. 1. Man bringt bei abgehaltener Luft wässrige Einfach-Schwefelalkalimetalle mit Schwefelkohlenstoff bei 30° zusammen, der sich schnell mit brauner Färbung darin löst. BERZELIUS. Wässrige fixe Alkalien liefern mit Schwefelkohlenstoff dieselbe Verbindung, jedoch langsamer und mit kohlens. Alkali gemischt; und mit wässrigem Ammoniak erhält man ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff-Schwefelammonium und Schwefelcyanammonium. ZEISE (S. 227). — In wässrigen Hydrothion-Schwefelmetallen und in wässrigen Fünffach-Schwefelmetallen löst sich der Schwefelkohlenstoff nicht auf. BERZELIUS. — Durch Abdampfen der erhaltenen Lösungen unter 40° erhält man trockne Schwefelkohlenstoff-Schwefelmetalle. — 2. Man fällt schwere Metallsalze durch wässriges Schwefelkohlenstoff-Schwefelammonium oder -Kalium. Auch verwandelt sich Kupferoxyd mit wässrigem Schwefelkohlenstoff-Schwefelcalcium in Schwefelkohlenstoff-Schwefelkupfer unter Abscheidung von Kalk.

Die trocknen Verbindungen sind rothgelb, braungelb, braun oder schwarz; die gewässerten sind gelb. Die löslichen schmecken zuerst kühlend, pfefferartig, dann hepatisch. BERZELIUS.

Bei abgehaltener Luft erhitzt, zerfällt die Kaliumverbindung in Dreifach-Schwefelmetall und Kohle, $K^2.S^2.CS = K^2S^3 + C$; die Verbindungen des Bariums, Natriums und Calciums und die der schweren Metalle entwickeln bei gewöhnlicher oder bei höherer Temperatur Schwefelkohlenstoff und lassen Schwefelmetall, $Pb.S^2.CS = PbS + CS^2$. Ist noch Wasser zugegen, so entstehen beim Erhitzen verschiedene Producte, wie Kohlensäure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und Schwefel. — Die Lösungen der Alkaliverbindungen zerfallen beim Kochen in kohlens. Alkali und Schwefelwasserstoffgas, $K^2.S^2.CS + 3H^2O = K^2.O^2.CO + 3H^2S$. — Die Verbindungen der Alkali-, Erdalkali- und einiger Erdmetalle lösen sich in Wasser. Diese Lösungen halten sich in concentrirtem Zustande an der Luft; im verdünnten verwandeln sie sich rasch, unter Fällung von Schwefel, in kohlens. Salz. $K^2.S^2.CS + 3O = K^2.O^2.CO + 3S$. Die Lösung mit nicht zu viel mäßig verdünnter Salzsäure gemischt, bildet eine gelbe Milch, aus welcher sich allmählich Hydrothiocarbonsäure niedersetzt. (Die *Hydrothiocarbonsäure*, BERZELIUS' *Kohlenschwefelwasserstoffsäure*, $H^2.S.CS$, ist ein rothbraunes durchsichtiges schweres Oel, nach Schwefelwasserstoff und eigenthümlich riechend, welches sich in überschüssiger Salzsäure oder Schwefelsäure löst und mit reinen oder kohlens. Alkalien, mit letzteren unter Freiwerden von Kohlensäure, wieder Schwefelkohlenstoff-Schwefelmetalle bildet.) — Die nicht für sich in Wasser löslichen Verbindungen sind durch Vermittlung einer Alkali-

verbindung darin löslich. BERZELIUS. Die Auflösung der Alkaliverbindungen fällt die Zinksalze gelbweiß, die Kadmiumsalze citrongelb, BERZELIUS, diese Lösung und die der freien Säure fällt die Bleisalze roth, die Kupfersalze braun, die Quecksilberoxydsalze gelb (diese beiden Niederschläge schwärzen sich in einigen Stunden unter Freiwerden von Schwefelkohlenstoff und Bildung von Schwefelmetall), die verdünnten Silberlösungen gelb, (was bald in braun und schwarz übergeht) und die concentrirten schwarz. ZEISE.

Verbindungen der Schwefelmetalle unter einander.

Metallische Schwefelsalze.

Die Schwefelmetalle lassen sich in Bezug auf ihre Verbindung unter einander in basische, die *Sulfobasen*, und in saure, die *Sulfosäuren*, eintheilen. Ein Metall, welches mit einer bestimmten Atomzahl Sauerstoff eine Sauerstoffbasis bildet, erzeugt mit der gleichen Atomzahl Schwefel eine Sulfobasis; eben so entspricht die Zahl der Sauerstoffatome in einer Metallsäure der Zahl der Schwefelatome in der Sulfosäure. So sind K^2S, FeS, Fe^2S^3, Cu^2S, CuS u. s. w. Sulfobasen, wie K^2O, FeO, Fe^2O^3, Cu^2O, CuO Sauerstoffbasen sind; desgleichen sind MoS^3, As^2S^3, As^2S^5, TeS^3, SnS^2 u. s. w. Sulfosäuren, wie MoO^3, As^2O^3, As^2O^5, TeO^3, SnO^2 Sauerstoffsäuren sind. Aber auch bei den Schwefelmetallen ist, wie bei den Sauerstoffverbindungen, ein allmählicher Uebergang von den Basen zu den Säuren anzunehmen, und die in der Mitte stehenden Schwefelmetalle, z. B. Fe^2S^3, verhalten sich gegen basischere als Sulfosäuren, gegen saurere als Sulfobasen.

Darstellung der Schwefelsalze. 1. Man löst die Sulfosäure in wässrigen Schwefelalkalimetallen, z. B. As^2S^3 in K^2S; die Verbindung erfolgt oft unter Wärmeentwicklung; statt eines Schwefelalkalimetalls dient auch Schwefelwasserstoff-Schwefelalkalimetall, z. B. K.S.H, aber dann wird der Schwefelwasserstoff unter Aufbrausen ausgetrieben. — 2. Man leitet durch die Lösung des eine Metallsäure haltenden sauerstoffsauren Salzes Schwefelwasserstoffgas, oder erhitzt sie mit Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium bis zum Verjagen des Ueberschusses desselben und des freigemachten Ammoniaks. Durch den Schwefelwasserstoff wird unter Wasserbildung das Metalloxyd in Sulfobasis und die Metallsäure in Sulfosäure verwandelt. $K^3.O^3.AsO + 4H^2S = K^3.S^3.AsS + 4H^2O$. — Man schmilzt ein kohlens. Alkali mit einer Sulfosäure zusammen. Die Kohlensäure entweicht: ein Theil des Alkalis zersetzt sich mit einem Theil der Sulfosäure in Schwefelalkalimetall und in Metallsäure und es entsteht ein Gemisch aus Sauerstoffsalz und Schwefelsalz. — 4. Man sättigt ein wässriges ätzendes oder kohlens. Alkali mit einer Sulfosäure. Der Vorgang ist hierbei derselbe. — 5. Man bringt eine Metallsäure mit wässrigem Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium zusammen. Da der Schwefelwasserstoff zur völligen Umwandlung der Metallsäure in Schwefelmetall nicht hinreicht, so wird auch etwas Schwefelkalium zersetzt, so daß sich dem gebildeten Schwefelsalze ebenfalls metalls. Kali beimischt. — 6. Die Schwefelsalze, in welchen die Verbindungen von Erdmetallen oder schweren Metallen mit Schwefel die Schwefelbasis bilden, erhält man durch Fällung eines Erd- oder schweren Metallsalzes durch ein Schwefelsalz des Kaliums oder eines anderen Alkalimetalls.

Die meisten Schwefelsalze werden durch wässrige Sauerstoffsäuren und Wasserstoffsäuren zersetzt, indem die Schwefelbasis sich unter Hydrothionentwicklung in sauerstoffsaures Metalloxyd oder in Haloidsalz verwandelt und die Sulfosäure sich ausscheidet. $2K^3.S^3.AsS + 3H^2.O^2.SO^2 = 2K^2.O^2.SO^2$

$+ As^2S^5 + 3H^2S$ oder $2K^3.S^3.AsS + 6HCl = 6KCl + As^2S^5 + 3H^2S$. Ist jedoch das Schwefelsalz nach 3. oder 4. bereitet, und noch mit dem gleichzeitig erzeugten Sauerstoffsalz gemischt, so fällen jene Sauerstoff- oder Wasserstoffsäuren ebenfalls die Sulfosäure, aber sie entwickeln kein Schwefelwasserstoffgas, weil die vorhandene metallische Sauerstoffsäure dadurch wieder in Sulfosäure umgewandelt wird, und diese Zersetzungsweise hat das Ansehen, als sei die Sulfosäure als solche und nicht in Gestalt von Schwefelsalz und Sauerstoffsalz mit dem Alkali verbunden gewesen. Aber die Gegenwart eines sauerstoffsauren Salzes in solchen Lösungen läßt sich durch Digestion derselben mit Kupferoxydhydrat beweisen. Dieses zersetzt z. B. das Schwefelkalium in Kalihydrat und in unlösliches Schwefelsalz, in welchem das Schwefelkupfer die Basis ist, und das Filtrat hält die Metallsäure mit Kali. Berzelius.

Viele Schwefelsalze sind mit Wasser theils nach bestimmten Verhältnissen verbindbar, theils darin löslich, z. B. krystallisirtes Schlippe'sches Salz, $Na^3.S^3.SbS,9H^2O$.

Manche Schwefelmetalle verbinden sich auch mit Metalloxyden zu *Oxysulfureten*, so wie mit Jod- und Chlormetallen.

G. Ferner verbindet sich der Schwefel mit mehreren organischen Stoffen, wie Weingeist, Aether, flüchtigem Oel, Fett, Harz u. s. w. und ist ein Bestandtheil einiger organischen Verbindungen. Er löst sich bei 15° in der 1926,7-fachen Menge absoluten Weingeists, oder 100 Th. des letzteren lösen 0,052 Th. Schwefel. Pohl (*Wien. Akad. Ber.* 6, 600; *J. B.* 1851, 314). — Chlorkohlenstoff und Schwefeläthyl lösen ziemlich viel Schwefel. Rathke (*Ann. Pharm.* 152, 187). — Brenzliches Harzöl löst bei 120° so viel Schwefel, daß es beim Erkalten fast zur Masse von Krystallblättchen erstarrt. Payen (*Compt. rend.* 34, 456; *J. B.* 1852, 334). — 100 Th. Steinkohlentheeröl von 0,88 spec. Gew. lösen 2,3 Th. Schwefel bei 15° und 43 Th. bei 130°. E. Pelouze (*Compt. rend.* 68, 1179). — Nach Payen finden folgende Löslichkeitsverhältnisse statt:

			Beim Siedepunct.	Bei 16°.
100 Th.	absoluter Weingeist	lösen	0,42 Th.	0,12 Th. Schwefel.
„ „	Aether	„	0,54 „	0,19 „ „
„ „	Benzol	„	17,04 „	1,79 „ „
„ „	Terpentinöl	„	16,16 „	1,35 „ „
„ „	Steinöl	„	10,56 „	2,77 „ „
„ „	Steinkohlentheeröl	„	26,98 „	1,51 „ „

Ferner nach Cossa (*Deutsche Ges. Ber.* 1, 139) die folgenden:

100 Th.	Benzol	lösen bei	26°	0,965 Th. Schwefel.
„ „	„	„ „	71°	4,377 „ „
„ „	Toluol	„ „	23°	1,497 „ „
„ „	Aethyläther	„ „	23°,5	0,972 „ „
„ „	Chloroform	„ „	22°	1,205 „ „
„ „	Phenol	„ „	174°	16,35 „ „
„ „	Anilin	„ „	130°	85,27 „ „

SIEBENTES KAPITEL.

SELEN.

Berzelius. *Schw.* 23, 309 u. 430; 34, 79. — *Pogg.* 7, 242; 8, 423.
E. Mitscherlich. Selensäure. *Pogg.* 9, 623. — *Berl. Akad. Ber.* 1855, 409; *J. B.* 1855, 314.
Muspratt. Selenigsaure Salze. *Quart. Journ. Chem. Soc.* 2, 52.

Selenium, Sélène.

Geschichte. Berzelius entdeckte 1817 das Selen und untersuchte ausführlich seine meisten chemischen Verhältnisse; Mitscherlich entdeckte 1827 die Selensäure. Hittorf beobachtete 1851 die Entstehungsbedingungen der beiden Modificationen des

Selens, deren Existenz schon Berzelius (*Ann. Pharm.* 49, 253) angegeben hatte; Rathke entdeckte 1865 die selendithionige und die selentrithionige Säure.

Vorkommen. Im Riolith, als Selen, mit veränderlichen Beimengungen von Selenschwefel, Selenkadmium und Seleneisen, del Rio (*Phil. Mag. J.* 8, 261; *Pogg.* 39, 526); als Selenschwefel, auf der Liparischen Insel Volcano, Stromeyer (*Pogg.* 2, 410); als Selenblei, Zinken u. H. Rose (*Pogg.* 3, 271), Kersten; als Selenkupfer, Berzelius; als Selensilber, H. Rose; als Selenquecksilber, del Rio und Tiemann u. Marx (*Schw.* 54, 224); als Selenkupfersilber oder Eukairit, Berzelius; als Selenkupfersilberthallium oder Crookesit, Nordenskjöld (*Ann. Pharm.* 145, 127; *J. B.* 1867, 377); als Selenkupferblei und Selenbleikupfer, H. Rose, Kersten; als Selenkobaltblei, Stromeyer (*Pogg.* 2, 403); als Selenquecksilberblei, H. Rose; als Selenschwefelquecksilber, H. Rose (*Pogg.* 46, 315; Kersten (*Kastn. Arch.* 14, 127); als selenigsaures Bleioxyd, Kersten (*Pogg.* 46, 265). — Außerdem in sehr kleinen Mengen: Im Fahluner Schwefelkies (indem hieraus selenhaltiger Schwefel destillirt, und dieser zu Gripsholm zur Darstellung des englischen Vitriolöls gebraucht wird, bildet sich in dem Bleihause ein selenhaltiger Bodensatz), Berzelius; — im Schwefelkies von Kraslitz in Böhmen, Buch u. Wöhler (*Gilb.* 69, 264); aus diesem wird Eisenvitriol und daraus rauchendes Vitriolöl bereitet, welches beim Verdünnen des Vitriolöls mit Wasser Selen fallen läßt, L. Gmelin (*Gilb.* 65, 206); — im Schwefelkies von Luckawitz in Böhmen (dieser liefert bei der Verwendung zu englischem Vitriolöl einen ähnlichen Selenschlamm wie der Fahluner [nach Lewenau (*Abhandl. über d. Selen*, Wien 1823) mit 7,8 Proc. Selen], Schrattenbach, Scholz (*Schw.* 38, 231), Pleischl (*Schw.* 39, 348); — im Schwefelkies, aus welchem das Vitriolöl in Nordhausen und Bodenmais bereitet wird, Buch (*N. Tr.* 3, 1, 435), Müller (*Br. Arch.* 2, 235), H. v. Meyer (*Kastn. Arch.* 6, 332); — im Schwefelkies von Felsobanya, Rota und Kapnik, Kersten (*Kastn. Arch.* 14, 133); — im Kupferkies von Paris Mountain auf Anglesea und dem daraus bereiteten Vitriolöl, Edm. Thomson (*Ann. Phil.* 18, 52); — im Kupferkies des Rammelsberges bei Goslar (der beim Verbrennen im Bleihause ebenfalls Selenschlamm liefert), Sandorfy u. Otto (*Ann. Pharm.* 42, 345): — im schlackigen Kupferpecherz, Kersten; — in der Kupferblüthe von Rheinbreitenbach, nicht in der von anderen Orten, Kersten (*Schw.* 47, 294. — *Pogg.* 46, 265); — im Uranpecherz von Johanngeorgenstadt und Schneeberg, Kersten (*Pogg.* 26, 492); — im Bleiglanz von Atwidaberg und Fahlun, Berzelius; — im Molybdänkies von Schlackenwalde, Pleischl; — in den Tellurerzen, Berzelius, Scholz; — im Tellurwismuth von Spothylvania (7,23 Proc.), Fischer, in geringer Menge auch in dem von anderen Fundorten, Wehrle, Genth u. A.; — im Pseudomalachit von Rheinbreitenbach (nicht in allen Stücken), Bödeker (*Ann. Pharm.* 94, 356; *J. B.* 1855, 967); — im Mansfelder Kupferschiefer und in Folge davon im Flugstaube der Röstöfen der Mansfelder Entsilberungswerke, Böttger (*Arch. Pharm.* [2] 90, 298; *J. B.* 1857, 122); derselbe enthält etwa 9 Proc. Selen, Kemper (*Arch. Pharm.* [2] 101, 25; *J. B.* 1860, 84). Käufliches metallisches Kupfer (die untersuchten Proben stammten wahrscheinlich aus Chili) enthält häufig Selen. Violette (*Compt. rend.* 70, 729).

Darstellung. 1. Man kocht gut ausgewaschenen selenhaltigen Bleikammerschlamm anhaltend mit concentrirtem wässrigen neutralen schwefligs. Natron, filtrirt in verdünnte Salzsäure und reinigt das sich ausscheidende Selen durch nochmalige gleiche Behandlung. Böttger (*J. pr. Chem.* 94, 439; *J. B.* 1865, 143). — 2. Man schlämmt vom Flugstaube der Mansfelder Hütte die feineren Theile ab, wäscht die schwereren gut mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser, schmilzt den Rückstand mit kohlens. Kali oder Natron, laugt die Schmelze aus und läßt die Lösung an der Luft stehen, um durch Oxydation das Selen auszuscheiden, welches man nach dem Abfiltriren durch Destillation reinigt. Böttger (*Arch. Pharm.* [2] 90, 298; *J. B.* 1857, 122). — 3. Man behandelt Selenschlamm mit Königswasser, verjagt dieses nach Schwefelsäurezusatz durch Erhitzen, zieht nach dem Erkalten mit Wasser aus, dampft das mit kohlens. Natron neutralisirte Filtrat zur Trockne, röstet den mit gleichem Gewicht Salmiak gemischten Rückstand

in gelinder Wärme, bis er rothbraun geworden ist, wobei Stickstoff und Salmiak, aber nicht merklich Selen entweichen, und zieht mit Wasser aus, welches [weiter zu reinigendes] Selen ungelöst läßt. LIEBE (*Arch. Pharm.* [2] 101, 150; *J. B.* 1860, 84). — 4. Man rührt Selenschlamm mit einer Mischung von gleichen Theilen Vitriolöl und Wasser zum dünnen Brei an, erhitzt längere Zeit zum Sieden unter allmähligem Zusatz von concentrirter Salpetersäure oder chlors. Kali bis zum Verschwinden der röthlichen Farbe, verdünnt mit Wasser, filtrirt und kocht, um Selensäure zu seleniger Säure zu reduciren, die Flüssigkeit mit 1/4 Maß rauchender Salzsäure oder der entsprechenden Menge Kochsalz bis auf den vierten Theil ein. Nach dem Erkalten gießt man sie von etwa abgesetztem schwefels. Kali und Kochsalz ab, sättigt mit schwefliger Säure und behandelt sie nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Selens nöthigenfalls nochmals mit Salzsäure in Siedhitze und mit schwefliger Säure, um einen etwaigen Rest von Selen auszufällen. Das so erhaltene Selen befreit man von einem kleinen Gehalt an Eisen, Blei und Kupfer durch Destillation, von Quecksilber durch Lösen in Königswasser, Abdampfen bis zur Entfernung der Salpetersäure, Uebersättigen der Flüssigkeit mit kohlens. Natron, Abdampfen und Glühen des selens. Natrons und Reduction des Selens durch Kochen mit Salzsäure und Behandeln mit schwefliger Säure. WÖHLER (*Pract. Ueb. in d. chem. Anal.*, Göttingen 1853). — 5. Aus Selenschlamm (der Gripsholmer Schwefelsäure-Fabrik). Dieser röthliche Bodensatz besteht aus Selen, Schwefel, Arsenik, Zink, Zinn, Blei, Eisen, Kupfer und Quecksilber. Man mengt ihn nach dem Trocknen mit Salpetersalzsäure zu einem Brei, den man gelinde erwärmt, und, wenn er hierbei Rettiggeruch entwickelt, mit mehr Salpetersalzsäure versetzt, fügt nach 48 Stunden, wo die rothe Farbe in die grünlichgelbe des unreinen Schwefels übergegangen und alles Selen gelöst ist, Wasser hinzu, fällt hierauf das Bleioxyd durch Schwefelsäure, filtrirt, wäscht lange aus, und leitet durch das dunkelgelbe, mit dem Waschwasser gemischte Filtrat Schwefelwasserstoffgas, welches ein Gemenge von Selenschwefel und von Schwefel-Kupfer, -Quecksilber, -Zinn und -Arsenik fällt, während Eisen und Zink gelöst bleiben. Man behandelt den ausgewaschenen und ausgedrückten schmutziggelben Niederschlag mit concentrirter Salpetersäure, bis das ungelöst Bleibende die gelbe Farbe des Schwefels angenommen hat, decantirt die Lösung, verjagt aus ihr durch Abdampfen die meiste überschüssige Säure, mischt den, aus seleniger Säure, schwefels. Kupferoxyd, Chlorzinn, Chlorquecksilber und wenig Arsensäure bestehenden Rückstand mit kleinen Antheilen von Kalilauge, welche das Kupfer-, Zinn- und Quecksilberoxyd niederschlägt, dampft die filtrirte alkalische Flüssigkeit zur Trockne ab, glüht den Rückstand im Platintiegel, um noch eine Spur Quecksilber zu verjagen, pulvert den Rückstand rasch in einem warmen Mörser, mengt ihn mit einer wenigstens gleichen Menge von Salmiak, und erhitzt das feine Gemenge in einer Glasretorte allmählich, bis aller Salmiak verflüchtigt ist, oder auch stärker. Durch das entweichende Wasser und Ammoniak wird etwas Selen in die Vorlage übergerissen; aber das meiste sublimirt in den oberen Theil der Retorte, oder bleibt bei schwächerem Erhitzen der Salzmasse beigemengt. Man löst diese in Wasser, wäscht das Selen auf dem Filter gut aus, und destillirt es nach dem Trocknen in einer Glasretorte. BERZELIUS. Um die

kleinen Mengen von Selen zu erhalten, welche in obigem ammoniakalischen Destillat und in der filtrirten Lösung der Salzmasse enthalten sind, verjagt man aus ersterem durch Verdunsten das Ammoniak, mischt mit letzterer und kocht unter mehrmaligem Zusatz von schwefliger Säure, welche das Selen niederschlägt. War das Quecksilber nicht vollständig geschieden, so wird es durch die schweflige Säure in Gesellschaft des Selens gefällt. War das Arsen durch den Schwefelwasserstoff nicht ganz beseitigt, so sublimirt es mit dem Selen beim Erhitzen der Masse mit dem Salmiak. Berzelius.

6. Aus Selenschlamm (von Luckawitz). a. Man löst ihn in erhitzter Kalilauge, und setzt das Filtrat der Luft bei 22° aus. Es bildet sich unterschwefligs. Kali und es fällt Selen nieder (11¼ Proc. des Schlammes betragend). Um den Rest des Selens (¼ Proc. betragend) aus der übrigen Flüssigkeit zu erhalten, kocht man sie mit einem Stück Schwefel. Eine Spur Schwefel bleibt dem Selen vielleicht beigemengt. Im Selenschlamme etwa enthaltene Selenmetalle lösen sich nicht in der Kalilauge. Berzelius (*Pogg.* 8, 423). — Brunner (*Pogg.* 31, 19) destillirt den Selenschlamm zuvor in einer Glasretorte, wobei zuerst ein säuerliches Wasser, dann schmutziggelber, Kohle haltender Selenschwefel übergeht, 12 Proc. betragend, und ein schwarzes Pulver bleibt. — *α.* Er trägt den destillirten Selenschwefel, grobgepulvert, in kochende, ziemlich starke Aetzlauge bis zu deren Sättigung, verdünnt die Lösung mit der 6-fachen Wassermenge, filtrirt sie, falls sie hierbei Schwefel, oder bei längerem Stehen lockere Kohle absetzt, und bietet die Flüssigkeit in einer flachen Schale längere Zeit der Luft dar, so lange sich graphitähnliche Vegetationen bilden und in Schuppen niederfallen. Da diese Schuppen noch etwas Schwefel enthalten könnten, so löst Er sie nochmals in Kalilauge und setzt die Lösung der Luft aus, oder Er löst sie in Salpetersäure, entfernt die überschüssige Säure durch Abdampfen, verdünnt mit Wasser und fällt das Selen durch Erwärmen mit schwefliger Säure. — Nach den graphitähnlichen Schuppen setzt die erste alkalische Flüssigkeit noch einen feuerrothen Selenschwefel in Schuppen und Pulver ab, 10 bis 12 Proc. Selen haltend, die durch Auflösen in Kalilauge und Aussetzen an die Luft rein erhalten werden. Auch der später, in mehreren Wochen aus der ersten alkalischen Flüssigkeit niederfallende Schwefel hält noch Selen, welches auf dieselbe Weise geschieden wird. Zuletzt hält sie nur noch eine Spur Selen, durch Sättigung mit Salzsäure, Lösen des erhaltenen Niederschlages in Kalilauge und Aussetzen an die Luft zu gewinnen. — *β.* Der in der Retorte gebliebene schwarze pulvrige Rückstand, aus Quarzsand, Blei, Eisen, Kalk, Thonerde, Kohle, Schwefel und einer Spur Selen bestehend, wird mit gleichviel Salpeter und der 3-fachen Menge Kochsalz im Tiegel bis zur Zerstörung der schwarzen Farbe erhitzt und mit Wasser ausgezogen. Das Filtrat, mit Salzsäure bis zur Verjagung der Salpetersäure gekocht, dann mit schwefligs. Ammoniak digerirt, liefert noch Selen. — 100 Selenschlamm liefern durch *α* 6,1 und durch *β* 1,2, also zusammen 7,3 Selen. Das erhaltene Selen wird zuletzt destillirt. Brunner. — b. Man erhitzt den Selenschlamm in einer Tubulatretorte unter öfterem Nachgießen von Salpetersäure, destillirt endlich bis zur Trockne, zieht den Rückstand mit kochendem Wasser aus, und versetzt das abgedampfte Filtrat mit schwefligs. Ammoniak, welches die Fällung des Selens veranlaßt. Dieses, erst mit kaltem, dann mit heißem Wasser ausgewaschen, wird getrocknet und durch Destillation in einer Glasretorte völlig gereinigt. Scholz. — Aehnlich ist die Methode von Lewenau (*Schw.* 47, 306). Aber bei dieser und der von Scholz können nach Berzelius mit dem Selen Metalle, wie Quecksilber, niederfallen. — c. Man bringt den getrockneten Selenschlamm in eine Porzellanröhre, und leitet, während man mit der Erhitzung nur so allmählich steigt, daß die Masse nicht zum Schmelzen kommt, getrocknetes Chlorgas darüber. Die entstandenen Dämpfe von Chlorselen und Chlorschwefel werden am anderen Ende in Wasser aufgefangen, und diese Flüssigkeit, vom niedergeschlagenen selenhaltigen Schwefel abfiltrirt, wird durch schwefligs. Kali gefällt. Nach dieser zuerst von H. Rose bei der Analyse der Selenerze angewandten Methode erhält man reines Selen. Gmelin. — d. Hält der

Selenschlamm wenig Selen und viel Schwefel, so erhitzt MAGNUS (*Pogg.* 20, 165) sein Gemenge mit der 8-fachen Braunsteinmenge in einer Glasretorte bis zum Glühen. Der Schwefel entweicht als schweflige Säure, das Selen sublimirt theils als solches, im Anfange mit etwas Schwefel gemengt, theils als selenige Säure; die schweflige Säure wird durch Wasser geleitet, in welchem die mit fortgerissene selenige Säure reducirt wird. Das sublimirte Selen wird durch nochmalige Sublimation mit Braunstein, oder durch Auflösen in Kalilauge und Aussetzen an die Luft, oder durch Auflösen in Salpetersalzsäure und Fällen mit schwefliger Säure von Schwefel befreit. — e. Auch kann man Selenschlamm oder selenhaltigen Schwefel mittelst des Aspirators verbrennen; während sich der Schwefel in schweflige Säure verwandelt, sublimirt das Selen, wenig Schwefel haltend, durch Auflösen in Kali zu reinigen. BRUNNER.

7. Aus Selenblei. a. Man befreit das gepulverte Erz durch Digestion mit verdünnter Salzsäure von beigemengtem Kalk- und Eisenspath, mengt es nach dem Waschen und Trocknen innig mit gleichviel geglühtem Weinstein, und glüht es mäßig eine Stunde lang im irdenen Tiegel, mit grobem Kohlenpulver bedeckt. Man zerreibt die erkaltete Masse schnell in einer warmen Reibschale, bringt das Pulver in ein Filter, übergießt es mit gut ausgekochtem kochenden Wasser, und wäscht es so lange, als sich das Wasser noch färbt; hierbei muß das Filter immer ganz mit Wasser gefüllt sein, damit das Selenkalium nicht mit der Luft in Berührung kommt. Das rothbraune Filtrat, in flachen Schalen der Luft ausgesetzt, bedeckt sich mit einer rothschwarzen Kruste von Selen, die man öfter zerstört, bis sie sich nicht wieder bildet, und bis die Flüssigkeit entfärbt ist. Man wäscht das niedergefallene Selen auf einem Filter, und befreit es durch Destillation von einer kleinen Menge beigemischtem Selenmetall. Die Spur Selen, die in der alkalischen Flüssigkeit gelöst bleibt, läßt sich durch Erwärmen mit Salzsäure und schwefliger Säure noch gewinnen. Aus dem auf dem ersten Filter gebliebenen Erzpulver läßt sich noch Silber gewinnen, welches 20 Proc. des Selenbleis beträgt. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 41, 122). — Um in Schwefel, Bleiglanz oder Schwefelkies Spuren von Selen zu finden, schmilzt man sie mit Pottasche, und setzt die filtrirte Lösung der Luft aus, welche das Selen niederschlägt. WEHRLE (*Zeitschr. Phys. v. W.* 3, 317). — b. Man mengt das gepulverte, durch Digestion mit Salzsäure von den kohlens. Salzen befreite natürliche Selenblei mit gleichviel salpeters. Natron, trägt das Gemenge nach und nach in einen glühenden Tiegel, kocht die geschmolzene Masse nach dem Erkalten mit Wasser aus, filtrirt vom Rückstande, welcher gar kein Selen mehr hält, ab, kocht die Lösung, welche selens., salpeters. und salpetrigs. Natron enthält, unter Zusatz von Salpetersäure, welche letzteres Salz zerstört, rasch ein, wobei sich Krystalle von wasserfreiem selens. Natron absetzen, gießt die Flüssigkeit noch heiß davon ab, die dann beim Erkalten salpeters. Natron anschießen läßt, kocht die davon abgegossene Flüssigkeit wieder ein, wo wieder selens. Natron anschießt, läßt die davon abgegossene Flüssigkeit wieder erkalten, wo sich salpeters. Natron abscheidet u. s. f., bis die Flüssigkeit aufgearbeitet ist. Das erhaltene selens. Natron, dem ein wenig schwefels. Natron beigemengt ist, erhitzt man nach dem Mengen mit Salmiak; beim Ausziehen der Masse mit Wasser bleibt reines Selen. MITSCHERLICH.

8. Aus Selenmetallen überhaupt. Man stellt aus ihnen wässrige Selensäure dar, sättigt dieselbe mit Kali, mengt den durch Abdampfen erhaltenen Rückstand mit gleichviel Salmiak, und sublimirt das Selen in einer Retorte. BERZELIUS.

9. Aus (dem Kraslitzer) Vitriolöl. Man verdünnt dasselbe mit der doppelten Menge Wasser, befreit den rothen Niederschlag durch Decantiren und Auswaschen von der Schwefelsäure und destillirt daraus nach dem Trocknen das Selen ab. — Es entwickelt sich dabei etwas brenzliches Qel, und der schwarze Rückstand hält eine Bleiverbindung nebst Kohle. GMELIN. — Der rothe Niederschlag hält viel Gyps, von

dem er durch wiederholtes Auskochen mit Wasser zu befreien ist. 100 Th. böhmisches Vitriolöl liefern nur 0,005 bis 0,007 Th. Selen. Joss (*Schw.* 69, 333).

Das Selen tritt in zwei verschiedenen Modificationen auf, einer in Schwefelkohlenstoff löslichen und einer unlöslichen.

1. *In Schwefelkohlenstoff lösliches Selen.* — a. *Amorphes.* Man erhält es *α. im fein zertheilten Zustande* bei Reduction der wässrigen selenigen Säure durch schweflige Säure, Zink, Eisen, Berzelius, durch Zinnchlorür, Hittorf, phosphorige Säure, H. Rose, u. a. Reductionsmittel in der Kälte; durch Fällung einer Lösung von Selen in Vitriolöl durch Wasser, Magnus, Hittorf; bei Zersetzung der selendithionigs. Salze durch Säuren und des Chlorselens durch Wasser, Rathke; bei langsamer Zersetzung des Selenwasserstoffwassers durch Oxydation an der Luft, Hittorf, und bei der Elektrolyse desselben. Berthelot. — *β. Als glasiges amorphes Selen* bei nicht zu langsamem Erkalten des geschmolzenen Selens. Berzelius. Hittorf. Geschmolzenes Selen bleibt weit unterhalb des Schmelzpunctes flüssig und zeigt vollkommen gleichmäßige Abkühlung ohne Stillstand oder Verzögerung, bis es bei etwa 50° zur amorphen Masse erstarrt. Hittorf. Es kühlt sich gleichmäßig ab bis 116°,8, dann langsamer bis 112°,6 und erwärmt sich darauf wieder auf 121°,3, ohne jedoch seinen glasigen Zustand zu ändern. Regnault. — b. *Krystallisirtes, in Schwefelkohlenstoff lösliches Selen.* Das fein zertheilte sowohl, wie das glasige amorphe Selen lassen sich aus heißem Schwefelkohlenstoff krystallisirt erhalten, am besten, indem man gefälltes Selen mit Schwefelkohlenstoff in einem zugeschmolzenen Kolben längere Zeit hindurch abwechselnd nicht ganz auf 100° erwärmt und wieder abkühlen läßt. Mitscherlich (*Berl. Akad. Ber.* 1855, 409; *J. B.* 1856, 314).

2. *In Schwefelkohlenstoff unlösliches Selen.* — a. Erhitzt man amorphes Selen auf Temperaturen zwischen 80 und 217°, so geht es unter beträchtlicher Temperaturerhöhung, die beim Erwärmen auf 125 bis 180° am deutlichsten ist und von 125° auf 210 bis 215° steigen kann, in die krystallisch-körnige Modification über. Erwärmt man auf weniger als 125°, so erfolgt die Umwandlung, namentlich bei glasigem Selen sehr langsam; sie erfordert bei 100° mehrere Stunden, bei 80° noch weit längere Zeit, so daß die Temperaturerhöhung nicht merkbar wird; bei nicht geschmolzenem pulvrigen Selen beträgt dieselbe bei 90° noch 25 bis 30°, wird aber bei 80° ebenfalls unmerklich. Hittorf (*Pogg.* 84, 214; *J. B.* 1851, 318). — Die Umwandlung beginnt noch nicht bei 90°, selbst bei mehrstündigem Erhitzen, sondern erst bei 93°; in einem auf 98° erwärmten Raum beginnt die Temperatur des Selens, sobald sie 96 bis 97° erreicht hat, sehr rasch bis zu 214°,2 zu steigen. Unter Berücksichtigung der Ausstrahlung berechnet sich die gesammte Temperaturerhöhung, welche das Selen bei der Umwandlung erleiden würde, auf über 200°. Regnault (*Ann. Chim. Phys.* [3] 46, 257; *J. B.* 1856, 44). — Läßt man geschmolzenes Selen auf etwa 180° erkalten und erhält es eine Zeit lang bei dieser Temperatur, so wird die ganze Masse sehr bald unter Temperaturerhöhung krystallisch-körnig. Mitscherlich. — Bei sehr langsamem Erkalten nimmt das Selen körnige Oberfläche und feinkörnigen Bruch an. Berzelius. — b. Setzt man fein zertheiltes amorphes Selen den Sonnenstrahlen aus, so wird es allmählich krystallisch. Hittorf. Diese Wirkung schreibt Hittorf nicht dem Lichte zu, sondern der Wärme der Sonnenstrahlen, die indessen wohl kaum dazu ausreichen möchte. — c. Es entsteht bei Einwirkung von Luft auf wässriges Selenkalium

und Selennatrium, HITTORF, MITSCHERLICH, RATHKE, auf Selenammonium. BERZELIUS. — d. Es scheidet sich aus der Lösung der Modification 1 oder 2 in Chlorselen in traubigen, aus mikroskopischen Kügelchen bestehenden Massen aus. RATHKE. — e. Bei der Elektrolyse der wässrigen selenigen Säure scheidet sich am —Pol in Schwefelkohlenstoff theils sogleich unlösliches, theils beim Verdunsten der Lösung darin unlöslich werdendes Selen aus. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 49, 473; *J. B.* 1857, 114).

Eigenschaften. 1. *In Schwefelkohlenstoff lösliches Selen. Rothes Selen*, RATHKE. *Amorphes Selen*, HITTORF. *Glasiges Selen*, REGNAULT. Aus sehr verdünnter wässriger seleniger Säure in der Kälte reducirtes Selen bildet ein goldgelbes Häutchen, in minder vertheiltem Zustande aus concentrirterer Lösung gefälltes ein scharlachrothes Pulver, welches sich beim Erwärmen der Flüssigkeit zu einem erst dunkelrothen, dann rothschwarzen Pulver vereinigt. BERZELIUS. — Spec. Gew. des rothen Pulvers bei 20° = 4,245 bis 4,275, im Mittel 4,259, des durch Erwärmen unter Wasser auf 50° grauschwarz gewordenen 4,250 bis 4,277, im Mittel 4,264. SCHAFFGOTSCH (*J. pr. Chem.* 43, 308; *J. B.* 1847 u. 1848, 378. — *Pogg.* 90, 66; *J. B.* 1853, 329). — Das glasige, geschmolzene Selen ist spröde, nicht hart, leicht zu ritzen und zu pulvern, von metallglänzender, rothbrauner Oberfläche und muschligem, dunkel bleigrauen, glänzenden Bruche; es giebt beim Zerreiben ein dunkelrothes Pulver, welches da, wo es unter dem Pistill zusammenballt und Politur annimmt, grau und metallglänzend wird; in dünnen Lagen mit rubinrother Farbe durchscheinend. BERZELIUS. — Schwarze, in dünnen Schichten rubinroth durchscheinende Masse mit glänzender Oberfläche, mit glasglänzendem, durchaus nicht metallglänzendem Bruche, in Pulverform grau, nur auf Papier einen rothen Strich gebend. REGNAULT. [Das von REGNAULT untersuchte Selen hielt 2,25 Proc. Tellur.] — Spec. Gew. = 4,276 bis 4,286, im Mittel 4,282 bis 20°, SCHAFFGOTSCH, 4,3 bis 4,32, BERZELIUS. — Wird in der Wärme weich, bei 100° halb, bei wenig höherer Temperatur [vergl. oben] ganz flüssig, bleibt beim Erkalten lange weich, wie Siegellack bearbeitbar und in lange, elastische, durchsichtige Fäden ziehbar. BERZELIUS. Beginnt schon zwischen 40 und 50° zu erweichen. BETTENDORFF u. WÜLLNER (*Pogg.* 133, 309). Ohne bestimmten Schmelz- und Erstarrungspunct, da es allmählich erweicht und erhärtet; wahrscheinlich bei 200°, da es bei dieser Temperatur aufhört, an der Thermometerkugel zu haften. Bei 250° ist es vollständig geschmolzen, bei 150° völlig fest. SACC (*Ann. Chim. Phys.* [3] 21, 120). — Beim Erwärmen auf 125 bis 130° wird es zunächst halbflüssig; geschmolzenes Selen erstarrt vollständig erst unterhalb 50°. HITTORF. — Es leitet schlecht die Wärme, nicht die Elektricität; läßt sich dennoch durch Reiben nicht elektrisch machen. BERZELIUS. — In sehr trockner Luft wird es durch Reiben elektrisch. BONSDORFF. Geschmolzenes Selen leitet den elektrischen Strom einer 60-paarigen Batterie. KNOX. Festes amorphes Selen leitet nicht die Elektricität; bei 217° geschmolzenes leitet sie etwas. HITTORF. — Bei gewöhnlicher Temperatur hält sich das glasige Selen Jahre lang unverändert, ohne krystallisch zu werden. HITTORF. MITSCHERLICH.

Aus heißem Schwefelkohlenstoff krystallisirt Selen in dünnen, durchsichtigen, rothen, stark glänzenden Blättchen und in undurchsichtigen, fast

schwarzen Körnern, die in dünnen Splittern aber ebenfalls roth und durchsichtig sind. Monoklinisch. (Fig. 7, welche eine Projection des Krystalls auf die Ebene des Klinopinakoids c vorstellt.) Die kleinen Krystalle von tafelartigem oder pyramidalem Habitus zeigen vorherrschend das vollständige Oktaeder, P (m) und —P (l), dessen orthodiagonale Polkante = 123°58′, klinodiagonale Polkante = 76°20′, 90°32′, Mittelkante = 123°11′, und das basische Pinakoid (a). Untergeordnet erscheinen das Orthopinakoid (b) und das Klinopinakoid (c), ein Orthoprisma ∞P2 (q), ein Klinodoma ½P∞ (r); sehr untergeordnet (und nicht immer vorhanden) eine Hemipyramide —2P2 (n) zwischen c und l eine Zone bildend, und eine Hemipyramide 3P3 (o) in einer Zone mit m und b, so wie das Prisma ∞P (p). b : a = *104°6′; q : q an b = *103°40′; m : a = *112°36′. p : p über b = 64°56′; p : a = 97°31′; q : q über c = 76°20′; p : q = 160°38′; r : r über a = 104°22′; l : b = 123°55′; l : c = 134°44′; l : a = 124°13′; m : b = 112°7′; m : c = 141°47′; n : n = 53°34′; l : n = 161°31′; o : o = 123°28′; m : o = 146°4′. Mitscherlich. — Durch Sublimation des Selens, oder durch Abkühlen der gesättigten Lösung des Selens in Vitriolöl erhielt Frankenheim (*J. pr. Chem.* 16, 13) Säulen, welche schief rhombisch zu sein schienen; Pleischl (*Kast. Arch.* 4, 343) erhielt durch Sublimation Spieße, denen des Schwefels ähnlich; da jedoch Berzelius (*Pogg.* 7, 242) fand, daß die von ihm durch Sublimation erhaltenen Krystalle Selenquecksilber waren, so vermuthet er etwas Aehnliches bei Pleischl's Krystallen. — Spec. Gew. = 4,46 bis 4,509 bei 15°. Mitscherlich. — Bei raschem Erhitzen auf 200° schmilzt es und erstarrt bei raschem Erkalten zu glasigem Selen. Bleibt unverändert bei 100°, geht aber bei stärkerem Erhitzen in die schwarze Modification über. Mitscherlich.

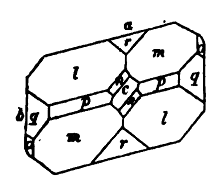


Fig. 7.

2. *In Schwefelkohlenstoff unlösliches Selen.* *Schwarzes Selen*, Rathke. *Körniges Selen*, Schaffgotsch, Hittorf. *Metallisches Selen*, Regnault. Aus wässrigen Selenalkalimetallen scheidet es sich durch Lufteinwirkung in kleinen, sehr deutlichen, unter dem Mikroskop bestimmbaren Krystallen ab, Hittorf, in deutlichen, aber nicht bestimmbaren Krystallen. Mitscherlich. Rathke. Berzelius erhielt aus der Luft dargebotenem Selenammonium quadratische Säulen, Fröbel (*Pogg.* 49, 590) rhombische Säulen mit abgestumpften Ecken, die dem rhombischen System anzugehören schienen. — Spec. Gew. 4,808 bei 15°, Hittorf, 4,760 bis 4,788 bei 15°. Mitscherlich. — Das durch sehr langsames Erkalten nach dem Schmelzen Erhaltene hat körnige, bleigraue Oberfläche und feinkörnigen matten Bruch. Berzelius. — Durch Erhitzen von rothem Selen dargestellt ist es bläulich-grau, vollkommen metallglänzend, mit metallisch-körnigem Bruch, wie graues Gußeisen, etwas hämmerbar. Regnault. Fast schwarz, wegen der bei der Umwandlung stattfindenden Zusammenziehung im Innern kleine Hohlräume enthaltend. Giebt ein graues Pulver, auf mattem Porzellan grauen, auf Pergament aber rothen Strich. Mitscherlich. — Spec. Gew. 4,796 bis 4,805, im Mittel 4,801 bei 20°, Schaffgotsch, 4,797 bei 20°, Bettendorff u. Wüllner; das spec. Gew. des aus krystallisirtem rothen dargestellten schwarzen Selens ist ohne Zweifel dasselbe, wurde aber wegen der darin enthaltenen Hohlräume = 4,7 gefunden. Mitscherlich. — Schmilzt, ohne vorher zu erweichen, bei 217°. Hittorf. — Leitet die Elektricität; das Leitungsvermögen nimmt mit steigender Temperatur rasch zu, beim Schmelzpunct aber, wegen Umwandlung in die andere Modification, plötzlich stark ab. Hittorf. — Leitet die Wärme besser als das rothe Selen. Regnault.

Beide Modificationen des Selens lösen sich in großer Menge in Chlor-

selen, daraus, auch wenn nicht erwärmt wurde, als schwarzes Selen sich wieder abscheidend, und in geringer, anscheinend gleicher Menge in Selenäthyl. RATHKE. Nur das rothe Selen löst sich in Schwefelkohlenstoff, MITSCHERLICH, in Chlorkohlenstoff und in Schwefeläthyl, RATHKE, während das schwarze in diesen Flüssigkeiten unlöslich ist. — 1000 Th. Schwefelkohlenstoff lösen 1 Th. Selen bei 46°6 und 0,16 Th. bei 0°. MITSCHERLICH.

RATHKE betrachtet das schwarze Selen als dem rhombischen Schwefel, das amorphe rothe als dem amorphen, in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefel und das rothe aus Schwefelkohlenstoff krystallisirte Selen als dem monoklinoedrischen Schwefel analog, da sie ihrem Entstehen und ihrem specifischen Gewichte nach Aehnlichkeiten mit denselben zeigen. Das krystallisirte rothe Selen betrachtet Er seines abweichenden spec. Gew. wegen als eine besondere Modificaction. — MITSCHERLICH rechnet das amorphe und das krystallische rothe Selen zu einer Modification und vergleicht sie dem rhombischen, das schwarze Selen dem monoklinoedrischen Schwefel. — BERTHELOT glaubt wegen des Verhaltens zu Schwefelkohlenstoff und weil bei der Elektrolyse aus Selenwasserstoffwasser am +Pol in Schwefelkohlenstoff lösliches, aus wässriger seleniger Säure am —Pol unlösliches Selen ausgeschieden wird, daß das rothe lösliche Selen dem rhombischen Schwefel, das unlösliche schwarze dem amorphen Schwefel entspreche. — BERZELIUS verglich das rothe Selen dem monoklinoedrischen, das schwarze dem rhombischen Schwefel und betrachtete außerdem noch das nach dem Erkalten zäh gebliebene Selen als eine besondere, dem zähen Schwefel entsprechende Modification.

Das Selen siedet unter der Glühhitze, BERZELIUS, etwas unter 700°. MITSCHERLICH. Der Dampf riecht nicht nach Rettig; er ist dunkler gelb als Chlorgas, heller gelb als Schwefeldampf; er verdichtet sich in engen Gefäßen zu metallisch-glänzenden Tropfen, in weiten zu scharlachrothen Blumen, an der Luft zu rothem Nebel. BERZELIUS. — Er nimmt erst bei Temperaturen, die ziemlich weit über dem Siedepuncte liegen, die dem Atomgewichte des Selens entsprechende Dichte an. Dampfdichte, gefunden bei 860° = 7,67, bei 1040° = 6,37, bei 1420° = 5,68. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. TROOST (*Bull. soc. chim.* 5, 434; *J. B.* 1863, 17), berechnet = 5,50.

Das Selen ist zwei-, vier- oder sechswerthig. — Atomgewicht = 79,4. — DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 55, 186; *J. B.* 1859, 5) fand durch 7 Synthesen von Selenchlorid (für Cl = 35,5) die Zahlen 79,20 bis 79,66, im Mittel 79,46 [aus den analytischen Angaben berechnet: 79,14 bis 79,84, im Mittel 79,49], für Cl = 35,457, nach STAS, = 79,36 [79,40]. — ERDMANN u. MARCHAND (*J. pr. Chem.* 55, 193; *J. B.* 1852, 293) erhielten durch 3 Analysen des Selenquecksilbers (für Hg = 200) die Zahlen 78,78 bis 78,84, im Mittel 78,81. — SCHRÖTTER (*Wien. Akad. Ber.* 6, 214; *J. B.* 1851, 318) fand in nicht näher angegebener Weise das Atomgewicht 78,6. — Dieselbe Zahl glaubte SACC aus seinen Versuchen ableiten zu können (*Ann. Chim. Phys.* [3] 21, 119; *J. B.* 1847 u. 1848, 378), welche wenig übereinstimmende Zahlen von 78,0 bis 79,2 (bei den von der Berechnung ausgeschlossenen noch größere Abweichungen bis 81,0) ergeben hatten. — BERZELIUS (*Pogg.* 8, 21) fand durch Synthese des Selenchlorids das Atomgewicht 79,12, oder, für Cl = 35,457 berechnet, 79,23.

Selen und Selenverbindungen färben die Flamme des Bunsen'schen Gasbrenners rein kornblumenblau und geben in der Reductionsflamme auf kaltem Porzellan ziegelrothen, in der Oxydationsflamme weißen, mit rauchender Jodwasserstoffsäure braun, mit Schwefelammonium gelb bis orangeroth werdenden Beschlag, mit Soda auf dem Kohlenstäbchen Selennatrium, welches Silber schwärzt und mit Salzsäure Selenwasserstoffgeruch giebt. BUNSEN (*Ann. Pharm.* 128, 257; *J. B.* 1866, 778). — Das Spectrum des Selens zeigt auf sehr hellem Untergrunde zahlreiche Lichtlinien in Blau und Grün in fast gleichem Abstande von einander. WERTHER (*J. pr. Chem.* 88, 180; *J. B.* 1863, 235).

Verbindungen des Selens.

Selen und Sauerstoff.

Das Selen zeigt geringere Affinität gegen den Sauerstoff, als der Schwefel; beim gelinden Erhitzen an der Luft verdampft es unverändert, und nur beim stärkeren, z. B. durch Berührung mit einer Flamme, verbrennt es, wenigstens zum Theil, an der Luft mit röthlichblauer, im Sauerstoffgase mit unten weißer, oben blaugrüner Flamme zu Oxyd und zu seleniger Säure. BERZELIUS.

A. *Selenoxyd.* SeO?

Bildet sich neben etwas seleniger Säure beim Verbrennen des Selens in Luft oder Sauerstoffgas; bildet sich nur in geringer Menge beim Erhitzen von Selen mit seleniger Säure, welche beide größtentheils unverändert sublimirt werden; in größerer beim Erhitzen des Schwefelselens mit Salpetersalzsäure, deren Gehalt an Salpetersäure zur Oxydation des Schwefelselens nicht hinreichend ist. Aus der zuerst erzeugten selenigen Säure scheidet der noch übrige Schwefel wieder Selen aus. — Man erhält das Selenoxydgas im mit Sauerstoffgas gemengten Zustande durch Verbrennen des Selens in einem mit Sauerstoffgas gefüllten Gefäße, und Hinwegnehmen der zugleich gebildeten selenigen Säure durch Schütteln mit Wasser. BERZELIUS. SACC konnte in dieser Weise kein Selenoxyd erhalten. Er vermuthet, daß der Geruch des verbrennenden Selens von einer Spur Selenwasserstoff herrühre, die sich dabei bilde.

Farbloses Gas, von durchdringendem Rettiggeruch, so daß $^1/_{50}$ Gran Selen hinreicht, durch Verbrennen ein Zimmer mit dem Rettiggeruch zu füllen. Röthet nicht Lackmus.

Nur wenig von Wasser absorbirbar, dem es seinen Geruch, aber keinen Geschmack mittheilt; von wässrigen Alkalien nur im Verhältniß ihres Gehalts an Wasser verschluckbar. Die wässrige Lösung wird nicht durch Hydrothion gefällt. BERZELIUS.

B. *Selenige Säure.*

Früher *Selensäure.*

Bildung. 1. Als wasserfreie selenige Säure beim Verbrennen des Selens in der Luft oder im Sauerstoffgase, wobei nach BERZELIUS auch etwas Oxyd entsteht. — 2. Als Selenigsäurehydrat beim Erhitzen von Selen mit Salpetersäure oder Salpetersalzsäure, oder mit Schwefelsäure und Braunstein. BERZELIUS. Auch beim Kochen von Vitriolöl mit Selen. GMELIN. Kalte Salpetersäure wirkt fast gar nicht, erhitzte lebhaft, noch schneller die Salpetersalzsäure. BERZELIUS. Dabei bildet sich auch etwas Selensäure. FISCHER (*Pogg.* 67, 411). J. THOMSEN. — 3. Als selenigs. Salz beim Erhitzen von Selen mit reinen oder kohlens. Alkalien und Erdalkalien, wobei zugleich Selenmetall entsteht. BERZELIUS. Wässriges Ammoniak, welches man im geschlossenen Rohr mit Selen erhitzt, erzeugt eine farblose Lösung von selenigs. Ammoniak und Selenammonium. FLÜCKIGER (*Pharm. Vierteljahrsschr.* 12, 321; *J. B.* 1863, 172).

1. Wasserfreie selenige Säure. SeO^2.

Selenige Säure, Selenigsäureanhydrid. — *Darstellung.* 1. Man erhitzt Selen in einer Glaskugel bis zum Kochen und leitet Sauerstoff darüber, wo Verbrennung erfolgt und die Säure sublimirt. — 2. Man löst das Selen in erwärmter Salpetersäure oder Salpetersalzsäure und erhitzt die Flüssigkeit in

einer Retorte, wo zuerst Salpeter- und Salzsäure überdestilliren, später die wasserfreie selenige Säure sublimirt. BERZELIUS. Beim Abdampfen geräth die Flüssigkeit, sobald Salpetersäure und Wasser völlig übergegangen sind, plötzlich in heftiges Wallen; es verflüchtigt sich viel selenige Säure und der Rest erstarrt in der Retorte zur schneeartigen Masse. WOHLWILL (*Ann. Pharm.* 114, 169; *J. B.* 1860, 87). — Ein solches explosionsartiges Verhalten beim Abdampfen konnten weder J. THOMSEN noch TOPSÖE jemals bemerken. TOPSÖE (*Krystallogr.-kemiske Unders. ov. de selens. Salte,* Kopenhagen 1870, 5). — 3. Um völlig reine Säure zu erhalten, löst man die nach 2 bereitete und bis zu beginnender Sublimation erhitzte selenige Säure in Wasser, versetzt mit Barytwasser, so lange eine abfiltrirte Probe noch einen bleibenden Niederschlag mit Barytwasser giebt, wodurch beigemengte Selensäure und Schwefelsäure (bei Schwefelgehalt des angewandten Selens) gefällt werden, dampft zur Trockne und sublimirt. J. THOMSEN (*Deutsche Ges. Ber.* 2, 598).

Eigenschaften. Sublimirt in weißen, oft 2 Zoll langen, 4-seitigen Nadeln von besonderem Glanze, oder bei zu großer Wärme des Ortes, wo sie sich anlegt, als dichte durchscheinende weiße Masse. — Bei gewöhnlichem Luftdruck nicht schmelzbar, aber etwas zusammenbackend; verdampft nahe unter dem Siedpuncte des Vitriolöls, einen wie Chlorgas gefärbten Dampf bildend. — Schmeckt rein sauer, hinterher brennend; hat in Dampfgestalt einen stechendsauren Geruch. BERZELIUS. Zieht an der Luft Feuchtigkeit an, BERZELIUS; die nach 3 bereitete Säure ist weit luftbeständiger als die gewöhnliche. J. THOMSEN.

			BERZELIUS.	SACC. Mittel.		Maß.	Spec. Gew.	MITSCHERLICH.
Se	79,4	71,27	71,21	71,04	Selendampf	1	5,4867	
2 O	32	28,73	28,79	28,96	Sauerstoffgas	2	2,2113	
SeO^2	111,4	100,00	100,00	100,00		2	7,6980	
						1	3,8490	4,03

[Ein Aequivalent wasserfreie selenige Säure = SeO^2 = 55,7].

2. Selenigsäurehydrat. $H^2SeO^3 = H^2.O^2.SeO$.

Selenige Säure. — Wird durch Auflösen der wasserfreien Säure in 1/5 ihres Gewichts heißem Wasser beim Erkalten in wasserhellen Krystallen erhalten, die an trockner Luft verwittern, an feuchter leicht Wasser anziehen. R. WEBER (*Pogg.* 118, 479; *J. B.* 1863, 153). Große, der Länge nach gestreifte, dem Salpeter sehr ähnliche Krystalle, bei rascher Krystallisation kleine Körner. — Entwickelt beim Erhitzen zuerst das Wasser, erst bei viel stärkerem sublimirt trockne Säure. BERZELIUS.

			WEBER.	
Se	79,4	61,36	60,4	60,3
2 H	2	1,55	39,6	39,7
3 O	48	37,09		
$H^2.O^2.SeO$	129,4	100,00	100,0	100,0

[Ein Aequivalent Selenigsäurehydrat = HO,SeO^2 = 64,7.]

Zersetzungen. 1. Die mit Ammoniak verbundene selenige Säure tritt in der Hitze ihren Sauerstoff an den Wasserstoff des Ammoniaks ab, so daß hierbei Stickstoff und Selen frei werden. BERZELIUS. $3(NH^4)^2.O^2.SeO = 9H^2O + 2NH^3 + 3Se + 4N$. Die Zersetzung ist jedoch nicht vollständig; es geht etwas Gas über, welches Selenwasserstoff zu sein scheint, ein Theil der selenigen Säure bleibt unzersetzt, theils mit dem ammoniakalischen Wasser übergehend, theils im Rückstande bleibend. Hierauf beruht die Abscheidung des Selens aus selenigs. Kali durch

Erhitzen desselben mit Salmiak, wobei sich anfangs selenigs. Ammoniak erzeugt. — 2. Schweflige Säure oder schwefligs. Alkali unter allmählichem Zusatz von Salzsäure fällen aus wässriger seleniger Säure in der Kälte und im Dunkeln sehr langsam, in der Wärme oder im Sonnenlichte rasch das Selen in rothen oder rothschwarzen Flocken. BERZELIUS. $SeO^2 + 2H^2.O^2.SO = Se + 2H^2.O^2.SO^2$. Erst bei halbstündigem Kochen ist die Fällung vollständig. Hält das Gemisch Salpetersäure, so erfolgt nicht eher vollständige Fällung des Selens, als bis die Salpetersäure durch genug schweflige Säure zersetzt ist; daher es besser ist, eine solche Flüssigkeit zuvor durch Abdampfen mit Salzsäure von der Salpetersäure zu befreien, und erst dann mit der schwefligen Säure zu behandeln. BERZELIUS. — Phosphorige Säure wirkt ähnlich, aber langsamer. H. ROSE (*Pogg.* 113, 472; *J. B.* 1861, 827). — Unterschwefligs. Ammoniak fällt in der Kälte nur eine Spur von schwefelhaltendem Selen, beim Kochen mehr, noch mehr bei Zusatz von Salzsäure. H. ROSE (*Pogg.* 33, 239). — 3. Die mit Salzsäure gemischte selenige Säure setzt auf Eisen oder Zink das Selen als dunkelkupferrothe Haut und in rothen, braunen oder schwärzlichgrauen Flocken ab, je nach der Temperatur. Auf Eisen setzt sich neben freiem Selen auch Seleneisen ab. — Aehnlich verhält sich die mit anderen Säuren gemischte selenige Säure; ist es Schwefelsäure, so setzt sich das Selen auf Zink sehr langsam ab und ist schwefelhaltig; hält die Flüssigkeit zugleich arsenige Säure, so wird das Selen äußerst langsam gefällt. BERZELIUS. Alle Metalle von Zink bis zu Silber (also nicht Gold, Platin, Palladium) fällen das Selen aus der mit Schwefelsäure gemischten selenigen Säure; das Silber läuft darin gelb und braun an, indem es sich mit Selensilber bedeckt, und zeigt diese Erscheinung in Flüssigkeiten, welche nur $^1/_{50000}$ bis $^1/_{20000}$ Selen enthalten. FISCHER (*Kastn. Arch.* 13, 228; *Pogg.* 10, 152). — Kupferdrath wird beim Erhitzen in einer Lösung von seleniger Säure in verdünnter Salzsäure schwarz beschlagen, und die Flüssigkeit trübt sich von ausgeschiedenem Selen. Beim Erhitzen in einer Glasröhre giebt der Drath schwarzen, metallglänzenden Beschlag von Selenkupfer und wird nach dem Glühen dunkel bleigrau. Silberdrath verhält sich ähnlich. H. REINSCH (*N. Jahrb. Pharm.* 25, 202; *J. B.* 1866, 130). — Zink löst sich in concentrirter seleniger Säure unter Zersetzung derselben, Selenzink, freies Selen und übersaures selenigs. Zinkoxyd bildend, welches letztere bei Verdunsten der Lösung in gewöhnlicher Temperatur auskrystallisirt. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 63, 279; *J. B.* 1847 u. 1848, 435). — 4. Schwefelwasserstoff zersetzt sich mit seleniger Säure in Schwefelselen und Wasser. $SeO^2 + 2H^2S = SeS^2 + 2H^2O$. BERZELIUS. Vergl. Schwefelselen S. 276. — Die vollständige Zersetzung durch Schwefelwasserstoff erfolgt so schwierig wie die der Arsensäure. H. ROSE (*Pogg.* 42, 538). — 5. Beim Verdampfen wässriger seleniger Säure mit Salzsäure verflüchtigt sich eine geringe Menge der ersteren, wohl als Chlorselen. Man darf daher bei genaueren Bestimmungen nicht mit Salzsäure und noch weniger mit Königswasser kochen. RATHKE. Nach BERZELIUS erleidet die selenige Säure durch Kochen mit Salzsäure keine Zersetzung. — 6. Mit Selen erhitzt, bleibt die wasserfreie selenige Säure größtentheils unverändert, sich nur einem geringen Theile nach in Selenoxyd verwandelnd. BERZELIUS. — Die wasserfreie Säure tritt in der Hitze ohne Zweifel an Wasserstoff, Kohlenstoff, Bor, Phosphor, Schwefel, an organische Stoffe und viele Metalle ihren Sauerstoff ab.

Verbindungen. a. *Wässrige selenige Säure.* — Die Säure löst sich sehr leicht in kaltem Wasser; in heißem fast in jedem Verhältniß. BERZELIUS.

b. Mit den Salzbasen vereinigt sie sich zu den *selenigsauren Salzen, Seleniten.* Ihre Affinität zu den Salzbasen ist beträchtlich, jedoch scheint sie immer der Schwefelsäure, in den meisten Fällen auch der Salz- und Salpetersäure nachzustehen. — Sie entzieht der Salzsäure das Bleioxyd, der Sal-

petersäure das Blei- und das Silberoxyd. — Sie ist zweibasisch und bildet *gesättigte* oder *neutrale* Salze von der Zusammensetzung $M^2.O^2.SeO$ und *halbgesättigte* oder *saure* selenigsaure Salze von der Formel $MH.O^2.SeO$, so wie auch mehrere *übersaure* Salze, die als molekulare Verbindungen von saurem Salz und Säurehydrat, $MH.O^2.SeO,H^2.O^2.SeO$, und sehr wenige *basische* selenigsaure Salze, die als ähnliche Verbindungen von neutralem Salz und Base zu betrachten sind. — Die neutralen selenigs. Alkalien reagiren immer alkalisch, sie zeigen keinen der Säure eigenthümlichen, sondern einen rein salzigen Geschmack. Die sauren selenigs. Salze (die sich jedoch bei Blei-, Kupfer- und Silberoxyd und bei Quecksilberoxydul nicht hervorbringen lassen, reagiren sauer. Vereinigt man ein Alkali mit so viel seleniger Säure, daß die Flüssigkeit sich gegen Pflanzenfarben neutral verhält, so liefert sie beim Abdampfen Krystalle von saurem selenigs. Alkali, und behält das neutrale mit alkalischer Reaction gelöst. Uebersaure selenigs. Salze sind nur von den Alkalien und vom Zinkoxyd (S. 265) bekannt. — In der Hitze lassen manche selenigs. Metalloxyde alle Säure fahren, andere, wie das Bleizalz, einen Theil, andere gar keine. Die selenigs. Salze entwickeln beim Glühen mit Kohle, ohne Verpuffung, Kohlenoxyd und Kohlensäure, und werden entweder unter Entwicklung von wenig Selendampf in Selenmetalle verwandelt, wie bei den fixen Alkalien und vielen schweren Metalloxyden, oder sie entwickeln alles Selen, und lassen Metalloxyd wie bei den Erden. Berzelius. Die neutralen selenigs. Alkalien geben dabei stets Mehrfach-Selenmetall und fast gar kein Einfach-Selenmetall. Rathke. In der inneren Löthrohrflamme auf Kohle mit Phosphorsalz oder kohlens. Natron geschmolzen, geben die selenigs. Salze den Rettiggeruch. Die durch Schmelzen mit kohlens. Natron erhaltene Masse färbt Silberblech bei Wasserzusatz auf dieselbe Weise, wie die mit schwefels. Salzen erhaltene Masse. H. Rose. Die selenigs. Salze, mit Salmiak in einer Glasröhre oder Retorte geglüht, liefern sublimirtes Selen. Ihre Auflösung in Wasser oder Salzsäure giebt mit schwefliger Säure in der Kälte einen rothen, in der Wärme einen grauen Niederschlag von Selen. Ihre Auflösung in Säuren setzt auf Zink erst kupferrothes, dann braunes und schwarzes Selen ab. Mit wässriger Salzsäure versetzt, geben sie mit Schwefelwasserstoff in der Kälte einen gelben, in der Wärme einen gelbrothen Niederschlag von Schwefelselen. Leitet man durch die wässrige Lösung des selenigs. Ammoniaks, Kalis oder Natrons Schwefelwasserstoffgas, so entsteht derselbe rothgelbe Niederschlag, der aber schwarzbraun wird, weil das gebildete Einfach-Schwefelmetall den Schwefel daraus aufnimmt und sich in Fünffach-Schwefelmetall verwandelt. Diese Verbindung wird bei längerem Durchleiten von Schwefelwasserstoffgas, unter Fällung von fast selenfreiem Schwefel, in Hydrothion-Schwefelmetall verwandelt. — Bor-, Phosphor- oder Schwefelsäure treiben in der Hitze die selenige Säure aus ihren Salzen aus. Salzsäure ist ohne Wirkung. — Neutrales selenigs. Ammoniak, Kali und Natron sind in Wasser löslich, die beiden ersteren nach Muspratt zerfließlich; die übrigen neutralen Salze sind schwer oder gar nicht löslich; die sauren und übersauren lösen sich leicht; aber alle lösen sich in Salpetersäure, nur das Blei- und Silbersalz schwierig. Berzelius. Daher geben die in Wasser löslichen Salze mit Barytsalzen einen in Salz- oder Salpetersäure löslichen Niederschlag. H. Rose.

c. Leicht in Weingeist löslich. Berzelius.

C. *Selensäure.* $H^2SeO^4 = H^2.O^2.SeO^2$.

Das Anhydrid der Selensäure ist nicht bekannt.

Bildung. 1. Beim Glühen von Selen, Selenmetallen, seleniger Säure oder selenigs. Salzen mit salpeters. Kali oder Natron. — 2. Beim Durchleiten von Chlorgas durch mit Kali versetztes selenigs. Kali, BERZELIUS, oder in Wasser vertheilte unlösliche selenigs. Salze. WOHLWILL. — 3. Beim Zusammenbringen von Selen oder seleniger Säure mit Wasser und überschüssigem Chlor, H. ROSE, oder unterchloriger Säure, BALARD, oder Brom. J. THOMSEN. — 4. Beim Erwärmen von seleniger Säure mit chroms. Kali, mit Bleihyperoxyd oder Manganhyperoxyd. WOHLWILL (*Ann. Pharm.* 114, 169; *J. B.* 1860, 87). Bildung einer Unterselensäure findet dabei nicht statt. Die selenige Säure wird durch Salpetersäure und durch Königswasser nicht oxydirt (vergl. I, 2, 263); auch bei Einwirkung von salpetriger Säure auf feuchtes gefälltes Selen entsteht nur selenige Säure. Quecksilberchlorid und Kupferoxydsalze wirken auf selenige Säure nicht ein. WOHLWILL.

			MITSCHERLICH.
Se	79,4	54,61	53,80
3 O	48	33,01	33,82
H^2O	18	12,38	
$H^2.O^2.SeO^2$	145,4	100,00	

[Ein Aequivalent Selensäurehydrat = HO,SeO^3 = 72,7.]

Verbindungen. a. Mit Wasser. *Wässrige Selensäure.* 1. Man stellt aus einer wässrigen Lösung von sublimirter seleniger Säure und kohlens. Kupferoxyd selenigs. Kupferoxyd dar, vertheilt dieses in Wasser und wandelt es durch Einleiten von Chlorgas in selens. Salz um, sättigt, nach dem Abdunsten des Chlors bei gewöhnlicher Temperatur mit kohlens. Kupferoxyd, fällt aus dem Filtrat durch Weingeist das selens. Kupferoxyd und wäscht es sehr rasch mit Weingeist, bevor es, krystallisch werdend, Kupferchlorid einschließt; oder reinigt das selens. Kupfer durch wiederholtes Umkrystallisiren. Man löst dasselbe in wenig Wasser, zersetzt durch Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat im Wasserbade ein. WOHLWILL. — Die Oxydation des selenigs. Kupferoxyds durch Chlor erfordert sehr viel Zeit. Bei Darstellung der Selensäure durch Zersetzung des selens. Kupfers mittelst Schwefelwasserstoff wird dieselbe leicht durch Schwefelsäure verunreinigt, da das Schwefelkupfer beim Auswaschen, selbst mit Schwefelwasserstoffwasser sich rasch oxydirt, so daß selbst bei ungenügendem Auswaschen das Waschwasser schwefelsäurehaltig ist. TOPSÖE (*Krystallogr.-kem. Unders. ov. de selens. Salte*, Kopenhagen 1870, 5). — 2. Man bereitet durch Sättigen der wässrigen Lösung der nach 3 bereiteten selenigen Säure mit kohlens. oder durch Fällen mit salpeters. Silber selenigs. Silber, behandelt dies mit Brom und Wasser, bis die Flüssigkeit schwach orangegelb gefärbt ist, filtrirt und dampft ein. J. THOMSEN. — 3. Man löst schwefelfreies Selen in überschüssiger Salpetersäure, sättigt die Lösung mit kohlens. Natron, dampft das Gemisch zur Trockne ab, schmilzt das rückständige Gemenge von selenigs. und salpeters. Natron in einem Porzellantiegel bei schwacher Glühhitze, scheidet aus der Masse nach (S. 258, 7, b) das selens. Natron vom salpeters., reinigt das selens. Salz durch Umkrystallisiren, fällt dann seine wässrige Lösung durch salpeters. Bleioxyd, zersetzt das gut ausgewaschene und in Wasser vertheilte selens. Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff, filtrirt und dampft ab. — Sollte sich die Säure nicht völlig

verflüchtigen lassen, so wäre dieses ein Beweis, daß sie, wegen nicht genügenden Auswaschens des selens. Bleioxyds, noch Natronsalz beigemischt enthielte; man hätte sie dann mit Kupferoxyd zu sättigen, das selens. Kupferoxyd durch Krystallisiren zu reinigen, und seine Auflösung in Wasser durch Schwefelwasserstoff zu zersetzen. Hielte sie noch Schwefelsäure, so würde sie nach dem Kochen mit Salzsäure noch Chlorbarium fällen. Etwa noch beigemischte Salpetersäure geht bei der Concentration durch Abdampfen hinweg. Mitscherlich. — Man kann auch ein Gemenge von 1 Th. Selen und 3 Th. Salpeter nach und nach in einen glühenden Tiegel tragen, worin es verpufft, den Rückstand in Wasser lösen, mit salpeters. Bleioxyd fällen u. s. w., oder in Wasser gelöstes selenigs. Kali mit soviel Kali mischen, wie es enthält, mit Chlorgas sättigen, das erhaltene Gemisch von selens. Kali und Chlorkalium mit einer kochenden Lösung von Chlorblei fällen, den Niederschlag gut auswaschen u. s. w. Berzelius. — Das selens. Blei wird durch Schwefelwasserstoff nicht vollständig zersetzt. Wohlwill. — Man fällt daher besser statt mit salpeters. Blei mit salpeters. Kupferoxyd und verfährt im Uebrigen eben so. Man kann zur Darstellung rohes schwefelhaltiges Selen verwenden, muß dann aber aus der zuerst erhaltenen Lösung der selenigen Säure, nachdem man die zugleich in geringer Menge entstandene Selensäure durch Kochen mit Salzsäure zu seleniger Säure reducirt hat, den Schwefelsäuregehalt durch Chlorbarium ausfällen. Beim Abdampfen zersetzt sich eine Spur Selensäure an den heißen Gefäßwänden unter Abscheidung von Selen, welches sich in der concentrirteren heißen Säure wieder löst, ohne selenige Säure zu bilden. Fabian (*Ann. Pharm. Suppl.* 1, 241; *J. B.* 1861, 129). — 4. Man schmilzt selenige Säure mit Salpeter, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen, löst in Wasser, kocht mit Salpetersäure zur Beseitigung der salpetrigen Säure und versetzt mit wässrigem salpeters. Kalk. Den theils sogleich, theils nach weiterem Eindampfen niedergefallenen selens. Kalk reinigt man durch Lösen in Wasser und Abscheiden durch Erhitzen der Lösung, zersetzt ihn durch Kochen mit einer hinreichenden Menge von oxals. Kadmium und Wasser, filtrirt, leitet Schwefelwasserstoff ein und befreit die vom Schwefelkadmium abfiltrirte Selensäurelösung durch Erhitzen vom überschüssigen Schwefelwasserstoff. v. Hauer (*Wien. Akad. Ber.* 39, 299; *J. B.* 1860, 85). — 5. Man leitet durch wässrige selenige Säure überschüssiges Chlor ($H^2O^2.SeO + 2Cl + H^2O = H^2O^2.SeO^2 + 2HCl$); oder man leitet langsam und unter öfterem Umschütteln Chlor zu angefeuchtetem Selenpulver, bis sich dieses in Selenchlorid verwandelt hat, verdünnt die Lösung mit viel Wasser, leitet noch mehr Chlor hindurch, und läßt den Ueberschuß desselben durch Aussetzen an die Luft verdunsten. So erhält man eine verdünnte Lösung von Selensäure und Salzsäure, die sich allerdings nicht abdampfen läßt, ohne daß wieder selenige Säure und Chlor entstehen. H. Rose (*Pogg.* 45, 337). — Die Oxydation der wässrigen selenigen Säure durch Chlor geht sehr langsam und unvollständig vor sich. Topsöe.

Die concentrirte wässrige Selensäure ist eine wasserhelle Flüssigkeit: ihr specifisches Gewicht beträgt, wenn das Abdampfen bis zu 165° fortgesetzt wird, 2,524; beim Abdampfen bis zu 267°: 2,600; beim Abdampfen bis zu 285°, wo sich in ihr bereits etwas selenige Säure gebildet hat, 2,625. Die bis zu 280° abgedampfte Säure hält 84,21 wasserfreie Säure auf 15,75 Wasser, also auf 1 At. Säure etwas mehr als 1 At. Wasser. Die Zersetzbarkeit bei höherer Temperatur hindert die vollständige Erreichung dieses Punctes. Mitscherlich. — Durch Abdampfen bis zu 265° erhält man eine Säure von 2,609 spec. Gew., mit 83,21 Proc. Anhydrid; bringt man diese wiederholt möglichst heiß, bei 240 bis 260°, neben Vitriolöl unter die Glocke der Luftpumpe und evacuirt, so erhält man eine Flüssigkeit von 2,627 spec. Gew. mit 85,46 Proc. Anhydrid. Fabian. Diese Säure betrachtet Fabian als

Selensäurehydrat, welches indessen einen Gehalt von 87,63 Proc. Anhydrid besitzen würde.

Zersetzungen. Ueber 285° erhitzt, zerfällt die Selensäure in Sauerstoffgas und selenige Säure. Sie zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Chlorgas und selenige Säure, und ihr Gemisch mit Salzsäure löst, gleich der Salpetersalzsäure, Gold und Platin. Die wässrige Selensäure löst in der Wärme Kupfer und Gold, nicht aber Platin, unter Bildung seleniger Säure, dagegen Zink und Eisen unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Sie wird weder durch schweflige Säure, noch durch Schwefelwasserstoff zersetzt. — Die concentrirte Säure erhitzt sich mit Wasser so stark wie Vitriolöl und zieht aus der Luft Feuchtigkeit an. MITSCHERLICH. — Beim Mischen mit Weingeist bildet sie unter Erwärmung bis zu 80° Aetherselensäure. FABIAN.

b. Mit Salzbasen. *Selensaure Salze, Seleniate.* — Die Selensäure hat eine fast so große Affinität gegen die Salzbasen, wie die Schwefelsäure. Sie ist zweibasisch, bildet *gesättigte*, $M^2.O^2.SeO^2$, und *halbgesättigte Salze*, $MH.O^2.SeO^2$. Die selens. Salze sind mit den schwefels., chroms. und mangans. isomorph. Gleich der Schwefelsäure bildet sie viele Doppelsalze und Alaune, die ebenfalls den schwefels. in Zusammensetzung und Krystallform entsprechen. HAUER. WOHLWILL. Die selens. Salze, obwohl den schwefels. isomorph und ihnen gleich zusammengesetzt, unterscheiden sich dadurch, daß sie unter gleichen Bedingungen mit geringeren Wassermengen krystallisiren als die schwefels. Salze und, um gleiche Wassermengen aufzunehmen, wie diese, eine weit niedrigere Krystallisationstemperatur erfordern. Die selens. Salze haben ein größeres specifisches Volum und einen größeren Achsenwinkel als die entsprechenden schwefels. Salze; das Verhältniß des Achsenwinkels zu den beiden andern Winkeln ist kleiner als bei jenen. TOPSÖE (*Kryst.-kem. Unders.* S. 5 u. 64). — Sie halten meistens die Glühhitze ohne Zersetzung aus. Auf glühenden Kohlen verpuffen sie, MITSCHERLICH, mit Selengeruch, meistens ein Selenmetall lassend. BERZELIUS. Vor dem Löthrohr mit Phosphorsalz oder kohlens. Natron zeigen die selens. Salze dieselben Verhältnisse wie die selenigsauren. H. ROSE. Durch Wasserstoffgas werden die selens. Salze bei viel schwächerer Glühhitze zu Selenmetall reducirt, als die schwefels. Salze zu Schwefelmetall. BERZELIUS. Beim Erhitzen mit Salmiak werden sie unter Abscheidung des Selens zersetzt. Beim Kochen mit Salzsäure liefern sie selenige Säure und Chlor (wodurch sie das Vermögen erhalten, Gold zu lösen und Indigtinctur zu entfärben), so daß sie jetzt durch schweflige Säure oder Schwefelwasserstoff (welche Selen oder Schwefelselen abscheiden), und nicht mehr durch Chlorbarium fällbar sind. MITSCHERLICH. Die in Wasser unlöslichen Salze bedürfen eines längeren Kochens mit Salzsäure, bis sie auf diese Weise zersetzt sind. H. ROSE. Ihre Säure wird nicht durch schweflige Säure und nicht durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Alle neutralen selens. Salze lösen sich in Wasser; nur das Baryt-, Strontian-, Kalk- und Bleisalz lösen sich nicht oder schwer in Wasser und wässriger Salpetersäure. (Salzsäure kann allmählich lösend wirken durch Zersetzung des selens. Salzes in selenigs.) Die gelösten Salze geben daher mit Barytsalzen einen in Säuren unlöslichen Niederschlag. MITSCHERLICH. — Der selens. Baryt ist weniger unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren als der schwefelsaure. H. ROSE (*Pogg.* 95, 426; *J. B.* 1855, 276).

Selen und Wasserstoff.

Selenwasserstoff. H^2Se.

Hydroselen, Hydroselensäure, Wasserstoffselenid.

Bildung. 1. Beim Erhitzen von Selen und Wasserstoff. — Leitet man Selendampf und Wasserstoffgas über auf 400° erhitzten Bimsstein, so bildet sich Selenwasserstoff. Corenwinder (*Ann. Chim. Phys.* [3] 34, 77; *J. B.* 1852, 321). — Beim Erhitzen von Selen in einem langsamen Strom trocknen Wasserstoffgases findet die Vereinigung leicht statt, sobald das Selen Dampfform angenommen hat. Wöhler u. Uelsmann (*Ann. Pharm.* 116, 122; *J. B.* 1860, 90). — Bildet sich beim Erhitzen von Selen und Wasserstoff im zugeschmolzenen Rohr auf 440°. Hautefeuille (*Bull. soc. chim.* [2] 7, 198; *J. B.* 1867, 172). —Nach Pleischl (*Kastn. Arch.* 4, 339) entwickelt sich auch bei Sublimation von mit Wasser befeuchtetem Selen etwas Selenwasserstoff. — 2. Jodwasserstoffgas wird sowohl von schwarzem, wie von rothem Selen unter Bildung von Selenwasserstoff und Abscheidung von Jod zersetzt. Das rothe Selen geht dabei theilweise in schwarzes über. Die Zersetzung findet unter nur geringer Wärmeentwicklung statt, da Selen und Wasserstoff sich unter Wärmeabsorption verbinden. Bei der Zersetzung von 1 Aequivalent Selenwasserstoff (HSe = 40,7) in Wasserstoff und rothes Selen würden 2140, in Wasserstoff und schwarzes Selen 2700 Wärmeeinheiten entwickelt werden. Erhitzt man Selen mit mäßig starker wässriger Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr, so bildet sich Selenwasserstoff, beim Erkalten wieder Jodwasserstoff und krystallisches Selen. Hautefeuille (*Compt. rend.* 68, 1554. — 3. Bei Einwirkung von Wasserdampf oder Wasser, O. Hahn, Rathke, und von Weingeist, Bogen, auf Selenphosphor. — 4. Bei Zersetzung eines Selenmetalls durch eine wässrige Säure. Berzelius.

Darstellung. Man übergießt Selenkalium oder Seleneisen mit wässriger Salzsäure, und fängt das sich beim Erhitzen entwickelnde Gas über Quecksilber auf. Berzelius.

Eigenschaften. Farbloses Gas. Im Anfange riecht dasselbe dem Schwefelwasserstoff ähnlich; hierauf folgt Trockenheit und eine stechende, zusammenziehende und schmerzhafte Empfindung in allen Theilen der Schleimhaut der Nase, die das Gas berührte; durch eine erbsengroße Blase des Gases werden die Augen entzündet, der Geruch für mehrere Stunden aufgehoben, und häufig ein 14 Tage anhaltender Schnupfen oder trockner peinlicher Husten hervorgebracht.

			Berzelius.		Maß.	Spec. Gew.	Bineau.
S	79,4	97,54	97,56	Selendampf	1	5,4867	
2 H	2	2,46	2,44	Wasserstoffgas	2	0,1385	
H^2Se	81,4	100,00	100,00	Selenwasserstoff	2	5,6252	
					1	2,8126	2,795

[Ein Aequivalent Selenwasserstoff = HSe = 40,7.]

Zersetzungen. 1. Zerfällt in höherer Temperatur in Selen und Wasserstoffgas. Uelsmann. — 2. Selenwasserstoffgas mit feuchten Körpern und Luft in Berührung, bildet Wasser und Selen, welches sie, wenn sie porös sind, wie Papier oder Holz, durchweg roth färbt. Berzelius. — 3. 1 Maß Selenwasserstoffgas liefert mit erhitztem Zinn Selenzinn und 1 M. Wasserstoffgas. Auch das über unreinem Quecksilber aufbewahrte Gas verwandelt sich in 8 Tagen in Wasserstoffgas, das Quecksilber kupfrig überziehend. Bineau (*Ann. Chim. Phys.* 67, 230; 68, 424).

Selenwasserstoffwasser. Wässrige Hydroselensäure, Hydroselenwasser. Wasser absorbirt Selenwasserstoffgas reichlicher als Schwefelwasserstoffgas. Man läßt zu dem über Quecksilber befindlichen Gase ausgekochtes Wasser treten. — Farblose Flüssigkeit, von schwachem Geruch und hepatischem Geschmack; röthet Lackmus; färbt die Haut dauerhaft rothbraun. — Der Luft ausgesetzt, trübt und röthet sie sich von oben nach unten, und läßt, unter gänzlicher Zersetzung, das Selen in rothen Flocken fallen. BERZELIUS. — Jod zersetzt bei Gegenwart von Wasser den Selenwasserstoff, Jodwasserstoff bildend, während das überschüssige Jod sich mit dem ausgeschiedenen rothen Selen verbindet. HAUTEFEUILLE. — Wird durch wenig Salpetersäure selbst in 12 Stunden nicht zersetzt. Zersetzt sich mit den meisten in Säuren gelösten schweren Metalloxyden zu Wasser und Selenmetallen, welche mit brauner oder schwarzer Farbe niederfallen; mit den Salzen des Cers, Mangans und Zinks giebt das Hydroselenwasser fleischrothe Niederschläge von gewässertem Selenmetall. BERZELIUS.

Selen und Kohlenstoff.

Selenkohlenstoff. CSe^2.

Bildung. Bei Einwirkung von feuchtem Chlorkohlenstoffdampf auf Selenphosphor setzt sich der durch Einwirkung des Wasserdampfs entstehende Selenwasserstoff mit dem Chlorkohlenstoff zu Selenkohlenstoff und Salzsäure um. $CCl^4 + 2H^2Se = CSe^2 + 4HCl$. Durch Ueberleiten von seleniger Säure über lebhaft rothglühende Kohlen oder durch Zusammenschmelzen von wasserfreiem Blutlaugensalz mit überschüssigem Selen war kein Selenkohlenstoff zu erhalten. RATHKE (*Zeitschr. Chem.* 12, 720).

Darstellung. Der Chlorkohlenstoff ist unter einer hohen Wasserschicht in einem Kolben enthalten, welcher einerseits mit einem Wasserstoffentwicklungsapparat, andererseits mit einem im vorderen Theile Fünffach-Selenphosphor enthaltenden weiten Verbrennungsrohre in Verbindung steht und außerdem mit einem bis auf den Boden gehenden, gewöhnlich durch Kautschukrohr und Glasstopfen verschlossenen, zum Zurückgießen des Destillats dienenden Glasrohr versehen ist. An das hintere Ende des Verbrennungsrohrs ist durch einen Kork eine lange, ziemlich weite, schräg abwärts geneigte Glasröhre angefügt, die durch den Kork eines in kaltem Wasser stehenden leeren Kolbens geht, dessen zweite Durchbohrung einen mit einem Kork verschlossenen, bis auf den Boden des Kolbens reichenden Heber enthält, während in der dritten ein senkrechtes Kühlrohr steckt, welches mit Waschapparaten in Verbindung steht, die nach einander Wasser, wässrige und weingeistige Kalilauge enthalten, um Chlorwasserstoff, Selenwasserstoff und etwa nicht condensirten Selenkohlenstoff zu absorbiren. Man füllt den Apparat mit Wasserstoff, erhitzt das Rohr mit Selenphosphor zu beginnender Rothgluth und läßt den Chlorkohlenstoff unter fortwährendem Durchleiten eines langsamen Wasserstoffstromes gelinde sieden. Der Chlorkohlenstoff, CCl^4, zerfällt bei der erforderlichen Temperatur großentheils in festen Chlorkohlenstoff, C^2Cl^6, und Chlor, welches aus dem Selenphosphor und Selenwasserstoff viel Chlorselen bildet. Man darf nicht zu stark erhitzen, da sonst der Chlorkohlenstoff fast ganz in die feste Verbindung verwandelt wird, doch auch nicht zu schwach, da sich sonst kein Selenkohlenstoff bildet; das Destillat muß immer durch

Chlorselen stark roth gefärbt sein. Man setzt die Behandlung mehrere Tage lang fort unter beständigem Zurückgießen des übergegangenen Chlorkohlenstoffs, bis dessen Volum sich auf $^1/_5$ vermindert hat, schüttelt dann mit Wasser und kocht am Rückflußkühler mehrere Stunden lang, um das Chlorselen zu zersetzen, trocknet mit Chlorcalcium und destillirt. Der Siedepunct steigt von 77° bis über 100°. Der um 90° siedende Antheil enthält die größte Menge Selenkohlenstoff, doch auch dieser nur höchstens $1^1/_2$ bis 2 Proc.; die Flüssigkeit besteht wesentlich aus einer Lösung von festem in flüssigem Chlorkohlenstoff. — Durch Erhitzen von Phosphorselenid mit Chlorkohlenstoff und Wasser im zugeschmolzenen Rohr gelang die Darstellung nicht.

Die selenkohlenstoffhaltige Flüssigkeit ist grünlichgelb und riecht sehr unangenehm, in sehr großer Verdünnung schwefelkohlenstoffähnlich, in größerer Concentration sehr stechend und heftig zu Thränen reizend. Beim Kochen mit Kalilauge färbt sie sich durch Bildung von Selenkalium rasch dunkelbraun. Mit weingeistigem Kali färbt sie sich tief roth. Entfernt man durch Zusatz von Wasser den Chlorkohlenstoff, so zeigt die knoblauchartig riechende klare wässrige Flüssigkeit nach dem Versetzen mit Salzsäure und längerem Stehen den Geruch des Selenkohlenstoffs und färbt sich allmählich dunkler. Beim Erwärmen überzieht sich der Hals des Kolbens mit einer dünnen glänzenden hellbraunen selenhaltigen Haut, sehr schwer flüchtig und unlöslich in allen Lösungsmitteln, und in der Flüssigkeit scheidet sich eine zusammengeballte Masse aus, die, für sich destillirt, selenxanthogensaures Aethyl, $C^5H^{10}Se^2O$, giebt. Die Selenkohlenstoff haltende Flüssigkeit giebt mit concentrirtem absolut weingeistigem Kali gelbe Nadeln von selenxanthogensaurem Kali, $K.O.CSe.Se.C^2H^5$. Rathke (*Ann. Pharm.* 152, 199).

Selen und Phosphor.

Beide Stoffe sind bei der Schmelzhitze des Phosphors nach allen Verhältnissen mischbar. Phosphor, mit viel Selen verbunden, stellt eine dunkelbraune, glänzende, leicht schmelzbare Masse von muschligem Bruche dar; aus einer Verbindung mit überschüssigem Phosphor entwickelt sich dieser bei der Destillation, mit wenig Selen verbunden, in rothen, durchscheinenden Tropfen, die nach dem Erkalten bräunlichgelbe Farbe und krystallisches Gefüge erhalten. Erwärmtem Wasser theilt der Selenphosphor etwas Selenwasserstoff mit; in erhitztem wässrigen Kali löst er sich zu Selenkalium und zu phosphors. Kali auf. Berzelius.

A. *Halbselenphosphor.* P^4Se.

Man schmilzt in sauerstofffreier Atmosphäre 4 At. Phosphor und 1 At. Selen zusammen und preßt zur Entfernung des beigemengten amorphen Phosphors unter Wasser durch feine Leinwand oder destillirt davon ab. O. Hahn (*J. pr. Chem.* 93, 430; *J. B.* 1864, 134).

Eigenschaften. Dicke, ölige, schön dunkelgelbe Flüssigkeit, am Glase nicht haftend, unterhalb — 12° zur krystallischen Masse erstarrend, beim Erhitzen mit farblosen Dämpfen sich verflüchtigend, von widrigem Geruch nach phosphoriger Säure und Selenwasserstoff. O. Hahn.

Zersetzungen. Entzündet sich an der Luft sofort und brennt mit leuchtender Flamme und weißem Rauch. — Läßt sich unter luftfreiem Wasser einige Zeit aufbewahren; oxydirt sich unter lufthaltigem schnell, überzieht sich mit undurchsichtiger Rinde und giebt an das Wasser Phosphorsäure und eine Selenverbindung ab, aus der schweflige Säure Selen fällt. — Rothe

rauchende Salpetersäure entzündet augenblicklich. — Kalte wässrige Alkalien wirken nicht ein, kochende zersetzen unter Bildung von Phosphorwasserstoff, phosphors. und selenigs. Alkali und Selenalkalimetall. — In Metalllösungen überzieht Halbselenphosphor sich allmählich, schneller beim Kochen mit einer Rinde von Selen- und Phosphormetall. — Weingeist und Aether werden, ohne ihn zu lösen, verändert; Schwefelkohlenstoff löst den Halbselenphosphor leicht. O. HAHN.

B. *Einfach-Selenphosphor.* P^2Se.

Darstellung. Bei gelindem Erwärmen von 2 At. Phosphor und 1 At. Selen in einer Wasserstoffatmosphäre vereinigen sich beide unter schwacher Feuererscheinung. Ein Theil der entstandenen Verbindung sublimirt, während der größere Theil sofort erstarrt. Unter siedendem Wasser vereinigen Selen und Phosphor sich nicht, aber bewirken heftige Selen- und Phosphorwasserstoffentwicklung. O. HAHN.

Eigenschaften. Bei gewöhnlicher Temperatur feste, schön hellrothe, in dünnen Schichten rothgelbe, in Pulverform dem gefällten Schwefelantimon ähnliche Masse von muschligem, wenig glänzendem Bruch, beim Erhitzen sublimirend. Riecht schwach nach Selenwasserstoff; röthet beim Befeuchten Lackmus. O. HAHN.

Zersetzungen. Brennt beim Anzünden mit stark leuchtender Flamme und rothem Rauch. — An trockner Luft beständig, an feuchter stärker nach Selenwasserstoff riechend, während sein Phosphorgehalt sich oxydirt. — Schwefelkohlenstoff entzieht wechselnde Mengen von Phosphor. — Siedende Kalilauge zerstört Einfach-Selenphosphor unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff und läßt einen rothen Rückstand, der Selen und Phosphor hält. Kohlens. Alkalien lassen größeren Rückstand. — In Metalllösungen bedeckt er sich rasch mit schwarzem Ueberzuge, entweder einem Gemenge von Phosphor- und Selenmetall oder vielleicht Einfach-Selenphosphormetall. — Weingeist und Aether lösen ihn nicht. O. HAHN.

Verbindungen. Mit Selenmetallen vereinigt sich der Einfach-Selenphosphor bei mäßigem Erwärmen, mit Selenblei schon beim Zusammenreiben, unter schwacher Verpuffung zu *Einfach-Selenphosphor-Selenmetallen*, welche gleiche Atome Selenphosphor und Selenmetall enthalten. Die Verbindungen der Alkalimetalle sind weiß, werden durch stärkeres Erhitzen in rothes Selenmetall und Einfach-Selenphosphor zersetzt. Sie riechen an der Luft schwach nach Selenwasserstoff und bedecken sich langsam mit einer rothen Rinde; bei mäßiger Wärme entzünden sie sich an der Luft und verbrennen zu phosphors. Alkali mit etwas Selenalkalimetall. Sie lösen sich in kaltem Wasser, zersetzen sich aber damit sehr rasch zu Selen, Selenwasserstoff und phosphors. Salz; in reinem oder ätherhaltigem Weingeist lösen sie sich unter geringer Zersetzung des Weingeistes und des Salzes und fällen dann aus alkalischen Lösungen schwerer Metalle Einfach-Selenphosphor-Selenmetalle, aus sauren nur Selenmetalle, aus neutralen ein Gemisch beider. — Die Verbindungen der schweren Metalle sind mit Ausnahme des Mangansalzes sehr indifferent gegen die meisten Agentien, sehr beständig an der Luft, selbst im feuchten Zustande, unlöslich in kalter Salzsäure und kalten wässrigen Alkalien, durch letztere in Siedhitze langsam zersetzbar. Das Mangansalz zerfällt an der Luft und wird durch kalte Salzsäure gelöst. In Salpetersäure lösen sie sich alle. — In der Hitze geben das Mangan-, Eisen- und Kupfersalz den Selenphosphor leicht ab, das Blei- und das Silbersalz nur nach längerem Glühen und unter theilweiser Zersetzung, indem etwas Phosphor beim Metall zurückbleibt. O. HAHN.

C. *Dreifach-Selenphosphor* oder *Phosphorseleniür*. P^2Se^3.

Darstellung. Man erwärmt in sauerstofffreier Atmosphäre 2 At. Phosphor mit 3 At. Selen, wobei sie unter starker Wärmeentwicklung sich vereinigen. Nicht durch Destillation einer Mischung von Selen und Einfach-Selenphosphor-Selenmetallen zu erhalten, da auch die leichter zersetzbaren dieser Verbindungen den Selenphosphor nicht vor Verflüchtigung des Selens abgeben. O. HAHN.

Eigenschaften. Dunkelrubinrothe, in dünnen Schichten hellrothe Masse, gepulvert vom Aussehen des amorphen Phosphors. Destillirt in sauerstofffreier Atmosphäre leicht in gelben Dämpfen, die sich zu je nach ihrer Dicke hellgelben bis tiefdunkelrothen Anflügen verdichten. — Unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Weingeist und Aether. O. HAHN.

Zersetzungen. Verbrennt, an der Luft erhitzt, mit schwacher Flamme und rothem Rauche. — Unveränderlich in trockner, langsam sich oxydirend in feuchter Luft. Entwickelt beim Kochen mit Wasser schwach Selenwasserstoff. — Löst sich schon in der Kälte leicht in wässrigen ätzenden, schwieriger in kohlens. Alkalien. Die Lösung bleibt auf Säurezusatz bei schwacher Selenwasserstoffentwicklung klar und giebt dann mit schwefliger Säure orangerothen, Selen und Phosphor haltenden Niederschlag; aus zuvor gekochter angesäuerter Lösung fällt schweflige Säure nur Selen.

Verbindungen. Verbindet sich mit den Selenmetallen auf nassem, und besser auf trocknem Wege zu *Phosphorseleniür-Selenmetallen*. Diese halten auf 1 At. Phosphorseleniür 2 At. Selenmetall, so daß der Selengehalt von Base und Säure sich wie 2 : 3 verhält; ein Ueberschuß von Phosphorseleniür bleibt unverbunden. Die Vereinigung findet bei mäßigem Erhitzen im Wasserstoffstrom, beim Selenblei zuweilen schon beim Zusammenreiben, unter schwacher Verpuffung und erheblicher Wärmeentwicklung statt. — Das Kalium- und Natriumsalz sind gelb, das Bariumsalz hellroth. Sie ziehen mit Begierde Feuchtigkeit an, unter Entwicklung von Selenwasserstoff und Ausscheidung von Selen. Mit Wasser zersetzen sie sich augenblicklich unter heftiger Selenwasserstoffentwicklung. In Weingeist und Aether, am besten in einem Gemisch beider, lösen sie sich in geringer Menge fast ohne Zersetzung. Die Lösung zersetzt sich bei Luftzutritt allmählich; sie fällt aus alkalischen Metallsalzlösungen fast reines Phosphorseleniür-Selenmetall, aus neutralen ein Gemisch von diesem mit Selenmetall. — Die Blei-, Kupfer- und Silberverbindungen sind grau, die Manganverbindung rothbraun. Die drei ersteren werden nur von rother rauchender Salpetersäure angegriffen, letztere langsam auch von kochender Salzsäure. Alkalien wirken nicht ein. — Bei schwachem Glühen an der Luft verwandelt das Kupfersalz sich theilweise in phosphors. Kupferoxyd, bei Luftabschluß durch starkes Glühen in Phosphorkupfer und Selenkupfer unter Sublimation wechselnder Mengen von Selen und Phosphor. O. HAHN.

D. *Fünffach-Selenphosphor* oder *Phosphorselenid*. P^2Se^5.

Man erhitzt 2 At. amorphen Phosphor mit 5 At. Selen im Kohlensäurestrom bis zum Schmelzen. BOGEN (*Ann. Pharm.* 124, 57; *J. B.* 1862, 403), RATHKE. Oder man vermischt 5 At. durch Fällung erhaltenes Selen sorgfältig mit 2 At. geschmolzenem Phosphor und erwärmt bis zur Vereinigung, welche unter schwacher Verpuffung erfolgt. Mit dichtem Selen gelingt die Darstellung nicht. O. HAHN.

Dunkelrothe bis schwarze, glasige Masse, auch an feuchter Luft beständig, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. O. HAHN. Krystallisirt aus Chlorkohlenstoff in schwarzen Nadeln. RATHKE.

Zersetzungen. Bei der Destillation gehen zuerst phosphorreichere Producte, zuletzt Selendämpfe über. O. HAHN. BOGEN. — Brennt, an der Luft entzündet, mit dickem rothem Rauche unter Hinterlassung von viel Selen. O. HAHN. — Zersetzt sich mit Wasserdampf oder mit siedendem Wasser langsam zu Phosphorsäure und Selenwasserstoff. RATHKE. — Zersetzt sich mit concentrirter Kalilauge leicht zu phosphors. Kali und Selenkalium. $P^2S^5 + 16K.O.H = 5K^2Se + 2K^3.O^3.PO + 8H^2O$. RATHKE. — S. auch Selenphosphorsäure. — Bildet beim Erwärmen mit absolutem Weingeist unter reichlicher Entwicklung von (wasserstoffhaltigem) Selenwasserstoff diselenophosphors. Aethyl und Diäthyldiselenophosphorsäure (*Suppl.* 243). $P^2Se^5 + 5C^2H^5.O.H = H^2Se + H^2O + (C^2H^5)^3.O^2Se.PSe + (C^2H^5)^2.H.O^2Se.PSe$. BOGEN.

Verbindungen. Die *Phosphorselenid-Selenmetalle* werden nur durch Zusammenschmelzen von 2 At. Selenmetall mit 1 At. Phosphorselenid erhalten. Ein Ueberschuß des letzteren bleibt unverbunden; der Selengehalt der Base verhält sich also zu dem der Säure immer wie 2 : 5. — Die Kalium- wie die Natriumverbindung ist dunkelroth, zerfließlich, stets widerlich nach Selenwasserstoff riechend und äußerst leicht, auch durch Weingeist und Aether sofort zersetzbar. Das hellziegelrothe Bariumsalz ist etwas beständiger, zersetzt sich aber ebenfalls augenblicklich in feuchter Luft und in Wasser. — Die Verbindungen von Blei, Kupfer und Silber sind schwarz, an der Luft beständig, werden von Säuren, mit Ausnahme von rauchender Salpetersäure, nicht zersetzt; das hellrothe Mangansalz wird leicht durch Säuren zersetzt. Beim Glühen unter Luftabschluß hinterlassen sie Phosphormetall. O. HAHN.

Von den drei Selenphosphorverbindungen, welche die Fähigkeit haben, sich mit Selenmetallen zu Selensalzen zu verbinden, zeigt der Einfach-Selenphosphor die stärksten, das Phosphorselenid die schwächsten sauren Eigenschaften. O. HAHN.

Phosphorselenid löst sich in der Hitze in Chlorkohlenstoff, CCl^4, und krystallisirt beim Erkalten wieder aus. Trockner Chlorkohlenstoff wirkt auch bei 200° nicht zersetzend. RATHKE (*Ann. Pharm.* 152, 181).

E. *Selenphosphorsäure?*

Bei der Einwirkung von Phosphorselenid auf wässriges Kali scheint sich das Kalisalz einer Selenphosphorsäure zu bilden, in welcher der Sauerstoff theilweise oder ganz durch Selen ersetzt ist. Dieselbe ist gleich der Schwefelphosphorsäure nur in ihren Salzen beständig; ihr Kalisalz giebt alle Reactionen des Selenkaliums, oxydirt sich aber nicht an der Luft. RATHKE (*Ann. Pharm.* 152, 210).

Selen und Schwefel.

A. *Schwefelselen.*

Schwefel und Selen lassen sich nach allen Verhältnissen zusammenschmelzen. Bei 1 At. Selen und 2 At. Schwefel löst die schwarze Schmelze sich vollständig, die letzten Antheile jedoch langsam, in Schwefelkohlenstoff. Durch Einengen der Lösung läßt sich keine bestimmte Verbindung von Selen und Schwefel erhalten. RATHKE. — Der durch Zusammenschmelzen von 1 At. Selen mit 3 At. Schwefel erhaltene Körper ist in geschmolzenem Zustande schwarz, viel weniger flüchtig als Schwefel, unverändert destillirbar. Kalt ist er vollkommen durchsichtig und von gelbrother Farbe. Bleibt einige Zeit wie der zähe Schwefel weich und elastisch, ist aber nicht wie der letztere klebrig. Nach dem vollständigen Erstarren ist er undurchsichtig und ziegelroth. Vollkommen löslich in überschüssiger Kalilauge; wenn das Alkali nicht im Ueberschuß ist, so bleibt ein Theil Selen ungelöst und das Alkali wird in Fünffach-Schwefelkalium umgewandelt.

Berzelius. — Ein Gemisch aus 100 Th. Selen auf ⅛ Th. Schwefel ist etwas leichtflüssiger, röther und durchsichtiger als reines Selen, wird bei stärkerem Erhitzen dickflüssig, schwarz und undurchsichtig, nach einiger Abkühlung wieder dünnflüssiger, dunkelroth und durchscheinend. — 100 Th. Schwefel werden durch 1 Th. Selen schmutzig pomeranzengelb. Berzelius.

Einen Körper von der Zusammensetzung Se + 2S erhält man beim Zusammenbringen von wässriger seleniger Säure mit Hydrothion als anfangs citrongelben, bald pomeranzengelben Niederschlag, welcher lange suspendirt bleibt, sich bei Salzsäurezusatz besser absetzt, beim Erhitzen der Flüssigkeit zu einer feuerrothen Masse zusammenballt und nach dem Trocknen roth erscheint. Er wird bei 100° weich und schmilzt einige Grade über 100°, bei noch höherer Temperatur kocht er und geht als eine nach dem Erstarren durchsichtige, pomeranzengelbe, dem Operment ähnliche Materie über. Beim Verbrennen an der Luft erzeugt er zuerst vorzüglich schweflige Säure, dann Selenoxyd; bei unvollkommenem Luftzutritt verdampft zugleich unverbranntes Selen. Salpetersäure zersetzt nur schwierig, Salpetersalzsäure leicht; es bleibt dabei röthlich gefleckter Schwefel, der einen Theil des Selens hartnäckig zurückhält, bis er, in der concentrirten sauren Flüssigkeit geschmolzen, rein gelb erscheint. Berzelius. — Chlorgas zersetzt in ein Gemenge von Chlorselen und von Chlorschwefel, welcher letztere beim Erhitzen leicht verdampft und reines Chlorselen läßt. H. Rose. — Selenschwefel, mit weniger kohlens. Kali geschmolzen, liefert eine Masse, bei deren Lösung in Wasser Selen zurückbleibt; bei mehr kohlens. Kali löst sie sich völlig. Weniger kalte Kalilauge entzieht Schwefel, und läßt schwefelhaltendes Selen; mehr Kalilauge löst neben sämmtlichem Schwefel etwas Selen, und läßt reines Selen. Wässriges Einfach-Schwefelkalium nimmt daraus Schwefel auf, Fünffach-Schwefelkalium bildend, und scheidet Selen ab; eben so wirkt Hydrothion-Schwefelkalium, jedoch nur bei längerem Kochen. Ist die Flüssigkeit überschüssig, so löst sie auch etwas Selen; wirkt sie in kleiner Menge ein, so nimmt sie kein Selen auf. Berzelius. — Der durch Schwefelwasserstoff aus seleniger Säure gefällte Niederschlag ist nicht Schwefelselen, sondern ein Gemenge von Schwefel und Selen; denn er löst sich nicht in Ammoniak; auch fällt Schwefelammonium aus wässriger seleniger Säure zuerst reines Selen, welches sich im Ueberschuß des Fällungsmittels löst. H. Rose (*Pogg.* 107, 186, u. 113, 472; *J. B.* 1859, 187, u. 1861, 827). — Selen löst sich in erwärmtem Schwefelammonium als solches. Schwefelselen löst sich leicht in der Kälte in Schwefelammonium; aber beim Erhitzen scheidet sich schwarzes Selen aus und die Flüssigkeit färbt sich durch Schwefel dunkelrothgelb. Wohlwill (*Ann. Pharm.* 114, 169; *J. B.* 1860, 88). — Trotz seiner Unlöslichkeit in Ammoniak enthält der durch Schwefelwasserstoff in seleniger Säure erzeugte Niederschlag Selen und Schwefel in chemischer Verbindung; denn er löst sich in bedeutender Menge in Schwefelkohlenstoff zur rothgelben Flüssigkeit, welche beim Verdunsten Krystalle mit 63,86 Proc. Selen und 35,50 Proc. Schwefel giebt, was bei der sehr verschiedenen Löslichkeit von Selen und Schwefel nicht möglich wäre, wenn er aus einem bloßen Gemenge beider Stoffe bestände. Er ist aber nicht reines SeS^2, sondern enthält auch Se^2S und wahrscheinlich freien Schwefel. Die Mutterlauge der Krystalle gab beim Verdunsten keine deutlichen Krystalle mehr. Rathke.

Leitet man (mit viel Wasserstoff gemengtes) Selenwasserstoffgas durch concentrirte wässrige schweflige Säure, so entsteht ein Niederschlag von der Zusammensetzung 2Se + S, welcher vorwiegend Se^2S enthält, daneben aber auch SeS^2 und freies Selen. Verwandelt man letzteres durch langes Kochen mit Wasser und Trocknen bei 100° in die schwarze unlösliche Modification, so erhält man durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff eine Lösung, die bei fractionirter Krystallisation Krystalle mit immer geringerem Selengehalt giebt. Die erste Fraction, a, kleine, nicht meßbare, dunkelrubinrothe Krystalle, enthielt 80,93 bis 82,17 Proc. Se und 18,60 Proc. S (berechnet für Se^2S = 83,25 Proc. Se und 16,75 Proc. S), die dritte Abtheilung hatte fast die Zusammensetzung der aus dem Selenigsäureniederschlag erhaltenen Krystalle. — Alle diese Krystalle, die aus seleniger Säure und die

aus schwefliger Säure erhaltenen, sind isomorphe Mischungen aus Halbschwefelselen und Zweifach-Schwefelselen. Ihre Krystallform ist weder die des Schwefels, noch die des Selens. Die aus dem Selenigsäureniederschlag dargestellten sehr kleinen orangerothen Krystalle mit etwas gekrümmten Flächen sind rhombisch. P = *119°48' (makrod.) und 123°54' (brachyd.). Habitus tafelartig, gebildet aus ∞P2̆ und vorwaltendem ∞P∞̆; an den Enden herrscht 1/2P∞̆ vor, und daneben das Oktaeder P, zwischen dem Brachyprisma und Makrodoma eine Zone bildend. — ∞P2̆ : ∞P2̆ = *124°8'; 1/2P∞̆ : 1/2P∞̆ = *141°10'; ∞P∞̆ : ∞P2̆ = *117°56'; ∞P∞̆ : P = *120°6'; ∞P∞̆ : 1/2P∞̆ = *109°25. — Die Krystalle lösen sich leicht in Schwefelkohlenstoff und vollständig und ohne Abscheidung von Schwefel in Cyankalium. — Krystalle mit um 9 Proc. größerem Selengehalt, aus dem Niederschlage von Selenwasserstoff und schwefliger Säure erhalten, besaßen dieselben Prismenwinkel. Rathke.

Zersetzt man Chlorschwefel mit überschüssigem Selen, so bleibt bei der Destillation Schwefelselen zurück, welches aus Schwefelkohlenstoff in rothen Prismen krystallisirt. Rathke (*Ann. Pharm.* 152, 188; *Zeitschr. Chem.* 12, 720).

B. *Selendithionige Säure.* $H^2SeSO^3 = H^2.O^2.SeSO$.

Selenunterschweflige Säure. — Nur in Verbindung mit Basen bekannt. — Von Cloez (*Bull. soc. chim.* 1861, 112) zuerst bemerkt.

Bildung. 1. Beim Auflösen von Selen in neutralem schwefligs. Kali entsteht neben wenig selentrithions. Kali, welches beim Verdunsten der Lösung in der Kälte zuerst krystallisirt, selendithionigs. Kali und zugleich unterschwefligs. Kali. Rathke (*J. pr. Chem.* 95, 1; *J. B.* 1865, 144). — 2. Bei Zusatz von schwefliger Säure zu wässrigem Selenkalium. Rathke. — Auch die Schwefligsäuresalze von Natron, Ammoniak, Magnesia bilden in gleicher Weise selendithionigs. Salze, die aber weit unbeständiger sind. Die Darstellung von unterselenigs. Kali gelang nicht. Rathke. — Selen löst sich reichlich in neutralem schwefligs. Natron, Schaffgotsch (*Pogg.* 90, 66; *J. B.* 1853, 329) und in neutralem schwefligs. Ammoniak, Uelsmann (*Ann. Pharm.* 116, 122; *J. B.* 1860, 85). — 365 Th. schwefligs. Kali lösen 102 Th., 360 Th. schwefligs. Magnesia lösen 116 Th. Selen; schwefligs. Baryt wirkt nicht lösend. Rathke u. Zschiesche (*J. pr. Chem.* 92, 141; *J. B.* 1864, 146).

Die selendithionigs. Salze sind isomorph mit den unterschwefligsauren. — Das Kalisalz bräunt sich beim Erhitzen und bildet Mehrfach-Schwefelmetall. — Durch Wasser wird es unter Selenausscheidung theilweise zersetzt; die Lösung liefert beim Verdunsten Krystalle, die sich eben so verhalten; durch oft wiederholte Behandlung wird alles selendithionigs. Salz zersetzt und bleibt nur selentrithions. in Lösung. — Jod fällt Selen, welches durch überschüssiges Jod oxydirt wird. Säuren, auch schweflige Säure, fällen den ganzen Selengehalt in dichten Flocken. — Chlorbarium und Barytwasser fällen Selen und schwefligs. Baryt; eben so wirken Kalk- und Manganoxydulsalze. — Neutrale Kadmiumsalze fällen weißes selendithionigs. Kadmium, welches beim Kochen der Flüssigkeit zu Selenkadmium und Schwefelsäure zersetzt wird. — Eisenchlorid fällt Selen und braunen eisenoxydhaltigen Niederschlag. — Cyanquecksilber bildet beim Kochen Selenquecksilber und schwefels. Kali. $K^2.O^2.SSeO + HgCy^2 + H^2O = HgSe + K^2.O^2.SO^2 + 2HCy$. — Ammoniakalische Silberlösung bildet Selensilber und schwefels. Kali. $K^2.O^2.SSeO = Ag^2O = Ag^2Se + K^2.O^2.SO^2$. Neutrale Silberlösung bewirkt in Folge des Auftretens freier Säure zugleich theilweise Selenabscheidung. Rathke.

C. *Selentrithionsäure.* $H^2SeS^2O^6 = H^2.O^2.SeS^2O^4$.

Das Anhydrid der Selentrithionsäure ist nicht bekannt.

Bildung und Darstellung des Kalisalzes. 1. Neben selendithionigs. und unterschwefligs. Salz beim Auflösen von Selen in neutralem schwefligs. Kali. — 2. Beim Verdunsten einer Lösung von selendithionigs. und saurem schwefligs. Kali. Auch beim Verdunsten neutraler oder alkalischer Lösung entsteht es, da durch Einwirkung der Kohlensäure der Luft sich saures schwefligs. Salz bildet. — 3. Am reichlichsten, aber mit 6 bis 11 Proc. schwefels. Kali verunreinigt, beim Lösen von Selen in einer gemischten Lösung von neutralem und etwas saurem schwefligs. Kali. Auch beim Lösen in saurem schwefligs. Kali allein bei 60 bis 70°, aber, da es in der Wärme leicht zerfällt, nur in geringer Menge. — 4. Am reinsten durch Versetzen einer Lösung von selendithionigs. und überschüssigem neutralem schwefligs. Kali mit concentrirter wässriger seleniger Säure. Die Flüssigkeit erwärmt sich und scheidet feine Nadeln aus, deren Menge beim Erkalten zunimmt; durch Waschen mit kaltem Wasser fast ganz rein zu erhalten.

Die klare wässrige Lösung des selentrithions. Kalis zersetzt sich beim Stehen theils zu Selen und unterschwefels. Salz, theils zu Selen, schwefels. Kali und schwefliger Säure; letztere Zersetzung scheint vorwiegend bei Siedhitze und beim Verdampfen über Vitriolöl stattzufinden. — Säuren fällen die Lösung in der Kälte nicht; bei Siedhitze scheiden sie Selen und Schwefel ab. Schweflige Säure ist ohne Wirkung. — Chlorbarium fällt die Lösung nicht. — Im Uebrigen sind die Reactionen die der selendithionigen Säure. — Die Säure verhält sich der Trithionsäure gleich, nur daß die Niederschläge, die sie giebt, außer Schwefel auch Selen enthalten. Rathke (*J. pr. Chem.* 95, 8, u. 97, 56; *J. B.* 1865, 144).

D. *Selen in Vitriolöl.* Das Selen löst sich schnell und in großer Menge in rauchendem Vitriolöl bei wenig erhöhter Temperatur. Magnus. Mit wasserfreier Schwefelsäure verbindet sich das Selen nicht. Fischer (*Pogg.* 16, 121). — Die klare, schön grüne Lösung läßt bei Wasserzusatz das Selen als rothes Pulver sogleich fallen. Es bleibt nur ungefähr $^1/_{50}$ des Selens gelöst, wohl durch Luftzutritt zu seleniger Säure oxydirt, durch Hydrothion als Selenschwefel fällbar. Magnus (*Pogg.* 10, 491; 14, 328). Nach Magnus ist das Selen als solches in Vitriolöl gelöst, nach Fischer (*Pogg.* 12, 153) im oxydirten Zustande, sofern sich bei der Auflösung schweflige Säure erzeuge, die sich dann bei Wasserzusatz mit dem oxydirten Selen wieder in Schwefelsäure und Selen zersetze. — Vitriolöl, mit wasserfreier Säure beladen, löst das Selen schon bei gewöhnlicher Temperatur; englisches bei einigem Kochen. Erstere Lösung, durch Wasser gefällt, giebt ein Filtrat, welches sich mit Hydrothion kaum trübt; letztere ein an seleniger Säure reiches. Beide Lösungen sind dunkelgrün, werden beim Kochen gelb, dann rasch farblos, und geben jetzt keinen Niederschlag mehr mit Wasser, aber einen pomeranzengelben mit Hydrothion, weil das Selen in selenige Säure verwandelt ist. Gmelin.

Fernere Verbindungen des Selens.

A. Mit Jod. — B. Mit Brom. — C. Mit Chlor. — D. Mit Stickstoff.

E. Mit Metallen. Die *Selenmetalle* erhält man im trocknen Zustande: 1. Durch unmittelbares Zusammenschmelzen, wobei oft eine Feuerentwicklung erfolgt, die jedoch nicht so lebhaft ist, wie bei der Verbindung des

Schwefels mit denselben Metallen. — 2. Durch Fällung der meisten in Säuren gelösten schweren Metalloxyde mit Selenwasserstoff oder einem gelösten Selenalkalimetall, oder durch Erhitzen eines gewässerten Selenmetalls. Manche Verbindungen, z. B. die des Goldes, sind nur durch Fällung mit Selenwasserstoff zu erhalten. UELSMANN. — 3. Durch Erhitzen von Selen mit reinen oder kohlens. Metalloxyden, wobei ein Theil des Selens in selenige Säure verwandelt wird. So erzeugen die Alkalien, mit Selen geschmolzen, selenigs. Alkali und Selenmetall. BERZELIUS (*Schw.* 34, 79). — 4. Durch Glühen der selenigs. oder selens. Salze mit Wasserstoff oder Kohle. — Die Selenmetalle sind den Schwefelmetallen ähnlich: Die Selenalkalimetalle sind roth und bei Ueberschuß von Selen dunkelrothbraun, vom Geruch und Geschmack der Schwefelalkalimetalle. Die übrigen Selenmetalle sind meistens dunkel gefärbt und metallglänzend, und meist schmelzbarer, als die in ihnen enthaltenen Metalle. — Beim Glühen an der Luft verbrennt ihr Selen langsam mit röthlichblauer Flamme und Rettiggeruch. Doch läßt sich das Selen schwieriger durch Rösten verjagen, als der Schwefel. In Salpetersäure lösen sie sich schwieriger als die reinen Metalle, Selenquecksilber fast gar nicht. — Chlor zersetzt sie in der Hitze in Chlorselen und in Chlormetall.

Verbindungen der Selenmetalle mit Wasser. Man erhält sie: 1. Durch Zusammenbringen einiger Selenmetalle mit Wasser. Nur wenige, wie Selenkalium und Selennatrium, sind darin löslich. — 2. Indem man durch die in Wasser vertheilte oder gelöste Basis Selenwasserstoff leitet. So bei den Alkalien und der Bittererde. Bei völliger Sättigung mit Selenwasserstoff entstehen wässrige *Selenwasserstoff-Selenmetalle*, *Selenhydrate* von BERZELIUS. — 3. Indem man durch wässriges Selenkalium die Salze des Baryts, Strontians, Kalks, der Erden, des Zinkoxyds oder Manganoxyduls niederschlägt. — 4. Indem man Selen mit einem wässrigen Alkali kocht. Hierbei entsteht eine dunkelbraune Lösung, welche neben selenigs. Alkali ein gewässertes Mehrfach-Selenmetall enthält. — Das Selenammonium, -Kalium und -Natrium sind in reinem Zustande farblos, zeigen sich jedoch meistens durch überschüssiges Selen geröthet. Sie riechen und schmecken den Schwefelalkalien ähnlich, färben, in Wasser gelöst, die Haut, je nach der Concentration der Auflösung, dauerhaft gelb, braun oder schwarz, verwandeln sich an der Luft unter Absatz einer metallglänzenden, an der unteren Fläche krystallischen Haut in ätzendes oder kohlens. Alkali und entwickeln mit Säuren Selenwasserstoff. — Einfach-Selenbarium, -Strontium, -Calcium und -Magnesium sind fleischroth, lösen sich nur bei Ueberschuß von Selenwasserstoff, als Selenwasserstoff-Selenmetalle in Wasser, und zeigen dann ähnliche Verhältnisse. — Die Verbindungen des Selenwasserstoffs mit anderen Erden, so wie mit Manganoxydul oder Zinkoxyd, nach 3 erhalten, sind fleischrothe, nicht in Wasser lösliche Niederschläge. BERZELIUS. Alle diese Niederschläge scheinen ihre rothe Farbe einem Ueberschuß an Selen zu verdanken, denn sie scheiden nach BERZELIUS bei der Zersetzung durch Säuren Selen ab.

ACHTES KAPITEL.

JOD.

Vorkommen des Jods, alphabetisch geordnet:

Angelini. *Schw.* 36, 319; *Gilb.* 73, 333. — Aschoff. *Br. Arch.* 20, 148. — Balard. *Ann. Chim. Phys.* 28, 178; *Schw.* 44, 350; *Kastn. Arch.* 5, 126. — Bernhardy. *N. Br. Arch.* 26, 199. — Berzelius. *Schw.* 44, 128; *Pogg.* 4, 269. — *Lehrb.* 1, 255. — Bonjean. *J. Chim. méd.* 14, 123. — Boussingault. *Ann. Chim. Phys.* 30, 91; *Schw.* 46, 113. — *Ann. Chim. Phys.* 54, 163. — Brandes. *Br. Arch.* 16, 107. — *N. Br. Arch.* 13, 156; 15, 157. — Bussy. *J. Pharm.* 25, 718; *J. pr. Chem.* 19, 495; 50, 285. — *J. Pharm.* [3] 17, 341; *J. B.* 1850, 267. — Bustamente. *Ann. Chim. Phys.* 62, 110. — Cantu. *Mém. de Turin* 29, 221; *Schw.* 44, 351; *Kastn. Arch.* 5, 127. — Chatin. *J. pr. Chem.* 50, 273; 51, 277. — Chevallier. *J. Pharm.* 8, 409. — Creuzburg. *Kastn. Arch.* 27, 221. — Dickie. *Ann. Pharm.* 34, 240. — Duflos. *Arch. Pharm.* [2] 49, 29; *J. B.* 1847 u. 1848, 379. — Egidi. *Brugn. Giorn.* 18, 240; *Schw.* 45, 128. — Emmet. *Sill. amer. J.* 18, 260. — Fuchs. *Repert.* 14, 276. — Fyfe. *Ed. phil. J.* 1, 254; *Gilb.* 66, 241. — Gaultier de Claubry. *Ann. Chim. Phys.* 13, 298; *N. Tr.* 5, 1, 371. — Gentele. *Chem. gaz.* 1850, 46. — Girardin. *Compt. rend.* 14, 618. — L. Gmelin. *Ann. Pharm.* 31, 321. — Göbel. *Repert.* 11, 44. — Gräger. *N. Br. Arch.* 26, 60 u. 187. — Happ. *N. Tr.* 6, 1, 304. — Hausmann. *Ann. Pharm.* 22, 170. — Hayes. *Berzel. Jahresb.* 21, 2, 217. — Henry. *J. pr. Chem.* 47, 231. — v. Holger. *Zeitschr. Phys. Math.* 9, 75. — Holl. *N. Tr.* 7, 2, 137; 12, 1, 297. — Hopfer de l'Orme. *Ann. Pharm.* 21, 73. — John. *Schw.* 45, 128; *Kastn. Arch.* 4, 323. — Jonas. *Ann. Pharm.* 26, 346. — Krüger. *Schw.* 32, 292; 37, 444; *Br. Arch.* 11, 383. — Lamy. *J. pr. Chem.* 51, 187. — Liebig. *Kastn. Arch.* 5, 454. — *Mag. Pharm.* 16, 124. — Marchand. *J. pr. Chem.* 19, 151 — *Compt. rend.* 31, 495. — Meissner. *Schw.* 43, 68. — Menzel u. Cochler. *Kastn. Arch.* 12, 252; 13, 336; *Schw.* 50, 252. — Morin. *J. Pharm.* 27, 84. — Meyer. *N. Tr.* 5, 2, 430. — Meyrac. *Compt. rend.* 30, 475; *J. B.* 1850, 268. — Müller. *Arch. Pharm.* [2] 35, 40. — Nentwich u. Pleischl. *Zeitschr. Phys. Math.* 4, 91 u. 97. — Personne. *Compt. rend.* 30, 478; *J. B.* 1850, 268. — Pfaff u. van der Smissen. *Schw.* 45, 378. — Preuss. *Ann. Pharm.* 34, 239. — Ragazzini. *J. Chim. méd.* 11, 360. — del Rio. *Schw.* 50, 494; 51, 253. — *Ann. Chim. Phys.* 62, 110; Ausz. *Pogg.* 39, 526. — Sarphati. *Repert.* 59, 314. — Sgarzi. *J. Chim. méd.* 10, 738. — Steinberg. *J. pr. Chem.* 25, 387. — Stoltze. *Berl. Jahrb.* 29, 1, 202. — Straub. *Schweiz. Naturw. Anzeiger*, Jahrg. 3, 59; *Gilb.* 66, 249. — Stratingh. *Repert.* 15, 282. — Torosiewicz. *Repert.* 34, 8; 36, 169; 61, 395; 63, 114; 66, 314. — Turner. *N. Ed. Phil. J.* 1, 159. — Vauquelin. *Ann. Chim. Phys.* 29, 410; *N. Tr.* 11, 1, 25. — A. Vogel. *Kastn. Arch.* 6, 333. — von der Marck. *Arch. Pharm.* [2] 51, 154; *J. B.* 1847 u. 1848, 379. — Völcker. *Inst.* 1849, 406; *J. B.* 1849, 251. — Wackenroder. *N. Br. Arch.* 15, 197; 17, 187; 24, 140; 26, 321. — Waltl. *Repert.* 66, 314. — Yniestra. *Ann. Chim. Phys.* 62, 111; *Pogg.* 39, 526.

Jod überhaupt:

Courtois, Clement u. Desormes. *Ann. Chim.* 88, 304; *Gilb.* 48, 367.
H. Davy. *J. Phys.* 77, 456; *Gilb.* 48, 32. — *Schw.* 11, 68; *Gilb.* 48, 19. — *Schw.* 11, 234. — *Ann. Chim.* 92, 89. — *Schw.* 16, 343; *Ann. Chim.* 96, 289.

Vauquelin. *Ann. Chim.* 90, 239; *Schw.* 13, 394; 14, 44; *Gilb.* 48, 305.
Gay-Lussac. *Ann. Chim.* 88, 311; *Gilb.* 48, 24. — *Ann. Chim.* 88, 319; *Gilb.* 48, 372. — *Ann. Chim.* 91, 5; *Schw.* 13, 384; 14, 35; *Gilb.* 49, 1 u. 211.
Colin. *Gilb.* 48, 280.
Colin u. Gaultier de Claubry. *Ann. Chim.* 90, 87; *Gilb.* 48, 297; *Schw.* 13, 453.
Inglis. *Phil. Mag. J.* 7, 441; 8, 12 u. 191; *J. pr. Chem.* 7, 394.

Darstellung des Jods:

Accum, Fischer, Garden. *Gilb.* 48, 5—18. — Thomson, Wollaston. *Gilb.* 48, 277. — Soubeiran. *J. Pharm.* 13, 421; *Pogg.* 12, 604; *N. Tr.* 16, 2, 132. — Whytelaw. *Pogg.* 39, 199. — Bussy. *J. Pharm.* 23, 17; *Ann. Pharm.* 22, 62; *J. pr. Chem.* 13, 251. — Mohr. *Ann. Pharm.* 22, 66. — Graham. *Lehrb.* 2, 252.

Jodoxyd und jodige Säure:

Sementini. *Bibl. univ.* 25, 119; *Schw.* 41, 158; — *Brugn. Giorn.* 19, 387; *Schw.* 49, 103; — *Phil. Mag. J.* 4, 392; *J. Pharm.* 21, 254; — *J. of Roy. Inst.* 2, 75; Ausz. *Schw.* 65, 453.
Pleischl. *Kastn. Arch.* 6, 155; *Schw.* 45, 1.
Wöhler. *Pogg.* 8, 95.
Mitscherlich. *Pogg.* 11, 162; 17, 481.
Inglis. *Phil. Mag. J.* 7, 442.

Jodsäure und Ueberjodsäure:

Serullas. *Ann. Chim. Phys.* 43, 113, 208, 211, 216; 45, 59; *Pogg.* 18, 97 u. 112; 20, 515.
A. Connell. *N. Ed. Phil. J.* 10, 93 u. 337; 11, 72; *Schw.* 62, 493. — *N. Ed. Phil. J.* 13, 284.
Magnus u. Ammermüller. Ueberjodsäure. *Pogg.* 28, 514.
Bengieser. *Ann. Pharm.* 17, 254.
Millon. Jodsäure. *Ann. Chim. Phys.* [3] 9, 400. — 12, 330. — 13, 29.
Rammelsberg. Jodsäure und Ueberjodsäure. *Pogg.* 44, 545. — 46, 159. — 62, 416. — 90, 12; *J. B.* 1853, 330. — *Berl. Akad. Ber.* 1861, 898; *Pogg.* 115, 584; *J. B.* 1861, 172. — *Berl. Akad. Ber.* 1862, 137; *J. pr. Chem.* 85, 436; *J. B.* 1862, 114. — *Pogg.* 125, 147; *J. B.* 1865, 166. — *Berl. Akad. Ber.* 1867, 691; *J. pr. Chem.* 103, 278; *J. B.* 1867, 166. — *Pogg.* 134, 368 u. 499; *Deutsche Ges. Ber.* 1, 70 u. 131; *J. B.* 1868, 162. — *Deutsche Ges. Ber.* 2, 17, 147; *Pogg.* 137, 305.

Jodmetalle:

P. Boullay. *Ann. Chim. Phys.* 34, 337; *Schw.* 50, 362; *N. Tr.* 16, 1, 122; Ausz. *Pogg.* 11, 99.
Berthemot. *J. Pharm.* 14, 610; *N. Tr.* 18, 2, 113.

Jodine.

Geschichte. 1812 vom Salpetersieder Courtois entdeckt; am vollständigsten von Gay-Lussac 1813 und 1814 untersucht.

Vorkommen. Als Jodquecksilber, del Rio; als Jodsilber, Vauquelin, del Rio; als Bleioxychlorojodür, Domeyko (*Ann. min.* [6] 5, 453; *J. B.* 1864, 866). Im Weißbleierz von Catorce in Mexico, Bustamente. In sehr kleiner Menge im schlesischen Zinkerze, Menzel und Kochler; im Thonschiefer von Latorp in Schweden, Gentele (*Stockh. Akad. Ber.* 1848, 131; *J. B.* 1849, 251); im Kalkstein bei Lyon und Montpellier, Lembert (*J. Pharm.* [3] 19, 240; *J. B.* 1851, 319); im bituminösen Liasschiefer von Württemberg, Sigwart (*Württemb. naturw. Jahresb.* 1853, 43; *J. B.* 1853, 329); im dolomitischen Kalkstein von Saxon, hauptsächlich in den weicheren Theilen desselben, Rivier u. Fellenberg (*Bull. soc. Vaud. des sc. nat.* 1852 et 1853; *J. B.* 1853, 924); im Steinsalz von Hall in Tyrol, Fuchs, nach O. Henry (*J. chim. méd.* [3] 5, 81; *J. B.* 1849, 780) fast in jedem Steinsalz. — In Steinkohlen, Duflos, Bussy, Macadam, Mène (*Compt. rend.* 30, 612; *J. B.* 1850, 268). — Als Jodammonium, mit Salmiak gemengt, in der brennenden Steinkohlengrube von Commentoy sublimirt.

Bussy. — Im Natronsalpeter von Chili, Haynes, Lembert, und zwar größtentheils als jods. Natron, Fauré (*Chem. Gaz.* 1855, 189; *J. B.* 1855, 316); Barruel, Jacquelain.

In folgenden Salzsoolen, wohl als Jod-Natrium, -Calcium oder -Magnesium: Bex, Morin; Sülze in Mecklenburg, Krüger; Kolberg in Pommern, John; Salzuflen und Königsbronn bei Unna, Brandes; Rehme bei Minden, Aschoff; Schönebeck, Hermann, Steinberg; Halle in Sachsen, Meissner; Dürrenberg und Kösen, Stoltze; Artern und Salzungen, Wackenroder; Schmalkalden, Bernhardy; Salzhausen und Kreuznach, Liebig; Balechow und Drochobycz in Galizien, Torosiewicz; Kenahwa in Nordamerika, Emmet; Guaca in der Provinz Antioquia in Neugranada, Boussingault; Baschen in Siebenbürgen, Folberth (*J. B.* 1855, 844); Soden im Spessart, Moldenhauer (*J. B.* 1856, 769); Orb, Rumel (*J. B.* 1856, 769); Reichenhall, Liebig (*J. B.* 1866, 991); Torpa, Olbers und Svangren (*J. B.* 1854, 769), Berlin (*J. B.* 1865, 939), und Torpa in Schweden, Olbers (*J. B.* 1854, 769).

In folgenden andern Mineralwässern: Ein Brunnen bei Saragossa, Sclam; Therme von Albano, Raggazini; Quelle bei Sales in Piemont, Angelini; mehrere salinische Quellen bei Ascoli, Egidi; Schwefelwasser von Castel nuovo d'Asti, Cantu; Therme von Aix in Savoyen, genannt: Source de soufre, Bonjean; Quelle von Bonnington bei Leith, Turner; Quelle von Bath (*Br. Arch.* 38, 184); Marienbad in Böhmen (sehr wenig Jod haltend), Berzelius; Karlsbad, Creuzburg und Nentwich u. Pleischl; Heilbronn in Baiern (reich an Jod), A. Vogel; Quelle von Künzig in Baiern, Waltl; Kropfwasser von Hall in Oesterreich, v. Holger; Schwefelwasser von Truskawiec und alkalisches Wasser von Iwonicz in Galizien, Torosiewicz; Dölau bei Halle, R. F. Marchand (*J. B.* 1849, 614); Weilbach, Homburg, Pyrmont, Ems, Niederselters, Fachingen, Fresenius (*J. B.* 1861, 1093. — 1863, 886 u. 1864, 887. — 1865, 929. — 1866, 991. — 1867, 1024); Salzschlirf bei Fulda, Leber (*J. B.* 1849, 614); Aachen, Liebig (*J. B.* 1851, 651), Monheim (*J. B.* 1865, 932); Burtscheid, Lersch (*J. B.* 1862, 810); Krankenheil bei Tölz, Fresenius; Wittstein (*J. B.* 1853, 709); Salzbrunn bei Kempten, Liebig (*J. B.* 1858, 795); Tiefenbach im Allgäu, Zängerle (*J. B.* 1864, 890); Sebastiansweiler, Boll, Reutlingen, Sigwart (*J. B.* 1853, 329); Mondorff bei Luxemburg, van Kerckhoff (*J. B.* 1847—48, 1003); Hall in Oberösterreich, Netwald (*J. B.* 1853, 711); Luhatschowitz in Oesterr. Schlesien, Ferstl (*J. B.* 1853, 712); Jahorowitz in Mähren, Ehrmann (*J. B.* 1850, 625); Tarasp und Solis in Graubünden, v. Planta-Reichenau (*J. B.* 1859, 843. — 1865, 935); Birmenstorf in Aargau, Bolley (*J. B.* 1853, 716); Saxon in Wallis (mit intermittirendem Jodgehalt), Rivier u. Fellenberg (*J. B.* 1853, 715), O. Henry (*J. B.* 1857, 72?), Morin (*J. B.* 1859, 845); Bartfeld in Ungarn, v. Hauer (*J. B.* 1859, 840); St. Georgen in Ungarn, Bauer (*J. B.* 1859, 839); Csiz in Ungarn, Felix (*J. B.* 1865, 894); Sztojka in Siebenbürgen, J. Wolff (*J. B.* 1867, 1039); Lippik in Slavonien, Karra (*J. B.* 1863, 895); Spalato, Vierthaler (*J. B.* 1867, 1040); Viterbo, Poggiale (*J. B.* 1853, 718); Sauerwasser vor der Porta Flaminia bei Rom, Viale u. Latini (*J. B.* 1855, 791); Ceneda in der Prov. Treviso, Bizio (*J. B.* 1860, 837); Purton in North Wiltshire, Noad, Völcker (*J. B.* 1861, 1111); Cheltenham Royal Old Wells, Abel u. Rowney (*J. B.* 1847—48, 1010); Holbeck bei Leeds, Huggon (*J. B.* 1859, 847); Ronneby in Schweden, Hamberg (*J. B.* 1860, 842); Gazost im Dep. des Hautes-Pyrénées, O. Henry (*J. B.* 1857, 726); Bléville in Frankreich, Marchand u. Leudet (*J. B.* 1860, 839); Stolypin in Rußland, C. Schmidt (*J. B.* 1865, 940. — 1867, 1042); Caledonia (intermittirende Quelle), Varennes, Saint-Léon, Caxton, Plantagenet, Whitby, Hallowell, St. Catherines, Lanoraie, St. Geneviève in Canada, Sterry Hunt (*J. B.* 1850, 629. — 1851, 670. — 1865, 941); Louisville (artesischer Brunnen), J. L. Smith (*J. B.* 1859, 848); Tarentum in Pennsylvanien (Bohrloch), Stieren (*J. B.* 1861, 1112); Assinan, Mulder (*J. B.* 1847—48, 1011), eine Quelle am Palimanggebirge, P. J. Maier, und vier Quellen auf der Insel Samar, Maier u. Bernelot Moens (*J. B.* 1861, 1114) in Niederländisch Indien; Dessa Molong, v. Baumhauer (*J. B.* 1862, 821) und 9 andere Quellen in der Residentschaft Soerabaya auf Java, Scharlée u. Bernelot Moens (*J. B.* 1864, 895).

Das Meerwasser hält so wenig Jod, daß Tennant, H. Davy, Gaultier, Fyfe und Sarphati dasselbe nicht nachzuweisen vermochten, was jedoch Balard mit dem Wasser des mittelländischen Meeres gelang, und Pfaff mit dem der Ostsee, welches jedoch vorzüglich arm an Jod ist. Aber die im Meer lebenden Pflanzen und Thiere eignen sich das Jod in größerer Menge, als Jod-Kalium, -Natrium, -Calcium

oder -Magnesium an, welches sich unvollständiger vor, vollständiger nach dem Einäschern durch Wasser ausziehen läßt. — Seepflanzen und Strandpflanzen, in welchen Jod gefunden ist (die eingeklammerten Zahlen geben die Menge des Jods in 100 Th. der trocknen Pflanze nach SARPHATI an): *Fucus Filum* (0,0894), *digitatus* (0,135), *saccharinus* (0,23), *nodosus* (hält wenig Jod), *vesiculosus* (0,001), *saccatus* (0,124), *Lorcus* (hält sehr wenig Jod), *siliquosus* (0,142); auch halten nach H. DAVY, GAULTIER und FYFE Jod: *Fucus cartilagineus*, *membranaceus*, *rubens* und *palmatus*. — *Fucus laminaria*, PRICE (*J. B.* 1851, 620), — *Fucus serratus*, E. MARCHAND (*J. B.* 1866, 703). — *Sphaerococcus* (*Ceramium*) *Helmintochortos*, STRAUB, HAPP, GAULTIER und *Sphaerococcus crispus*, SARPHATI. — *Ulva Linza*, *pavonia*, *umbilicalis* (0,059), H. DAVY, SARPHATI, und *Lactuca* (0,055), SARPHATI. — *Zostera marina* (0,0005), BALARD, SARPHATI. — *Lichen confinis*, *Statice ameria* und *Grimmia maritima*, auf Felsen wachsend, zu welchen die Winde bisweilen Meerwasser führen (eben daselbst wachsende *Ramelina ascopulorum* zeigt sich frei von Jod). DICKIE. (Kein Jod halten, in der Nähe des Meeres wachsend, *Salsola Kali*, FYFE, SARPHATI, DICKIE, *Plantago maritima*, FYFE, SARPHATI, und *Nicotiana Tabacum*. SARPHATI). Die *Pilae marinae* halten Jod. MEYER. *Armeria maritima*, wenn sie nahe am Meere gewachsen war. VÖLCKER. — Die Asche der *Fucus*-Arten, *Ulva*-Arten und anderer Seegewächse, wie der *Varec* der Bretagne und der *Kelp* von Schottland ist reich an Jod, COURTOIS, FYFE; die Asche der *Salsola*-Arten und anderer Strandgewächse, wie die spanische *Barille* und die römische und sicilische *Soda*, halten sehr wenig oder kein Jod. H. DAVY, FYFE.

Jod haltende Seethiere: Badeschwamm, GAULTHIER, FYFE, STRAUB, GÖBEL, STRATINGH; Pferdeschwamm, STRATINGH; *Lapis spongiarum*, HAPP, *Spongia oculata*, SARPHATI; *Gorgonia*-Arten, BALARD, z. B. *Gorgonia Flabellum*, SARPHATI; *Flustra foliacea*, *Sertularia*- und *Tubularia*-Arten (wenig Jod haltend), SARPHATI; mehrere Arten von *Rhizostoma* u. *Cyana* (viel Jod haltend), SARPHATI: *Asterias rubens*, *Crognon vulgare*, *Mytilus edulis* (etwas Jod, viel mehr Brom haltend), SARPHATI. Austern, *Doris*- und *Venus*-Arten, BALARD; *Pleuronectes Flesus* (etwas Jod, viel mehr Brom haltend). SARPHATI. — Der *Leberthran* aus den Lebern von Gadusarten hält Jod, HOPFER DE L'ORME, HAUSMANN, BRANDES, WACKENRODER, GRÄGER, MARCHAND, L. GMELIN; 100 hellbrauner Thran halten nach GRÄGER 0,0846, nach WACKENRODER 0,162 bis 0,324 Jod. Vergl. VII, 1243. — Auch im Oele aus der Leber von *Raja clavata* und *Batis* findet sich Jod. GIRARDIN. Gesalzene schottische Häringe halten eine Spur. JONAS. Meer- und Süßwasser- Krebse (auch Froschschenkel) enthalten Jod. RIEGER (*J. B.* 1853, 329). (Kein Jod ließ sich entdecken in den Corallen, FYFE, STRATINGH; in den Eiern von *Buccinum undatum*, SARPHATI, und im Fischleim, STRATINGH).

Entfernt vom Meere lebende Jod haltende Pflanzen und Thiere: Eine *Salsola*-Art (*los Romeritos*) in den schwimmenden Gärten auf den Süßwasserseen bei der Stadt Mexico wachsend; eine *Agave*-Art, in den Ebenen und auf den Bergen bei Mexico wachsend. YNIESTRA. — Der Torf aus der Gegend von Hofwyl, STRAUB; von Gifhorn, KLOBOCH (*J. B.* 1853, 329). — Der gelbe Saft, welchen *Julus foetidissimus* bei der Berührung von sich giebt und welcher Stärkmehl bläut. HOLL. *Jungermannia albicans*, VON DER MARCK, *J. pinquis*, PERSONNE. — *Nasturtium officinale*, MÜLLER, CHATIN, BUSSY (N. off. aus den Züricher See enthielt kein Jod, NADLER). — Runkelrüben von Waghäusel und die daraus bereitete Pottasche, LAMY, FEHLING (*J. B.* 1850, 268), dagegen nicht die einer Fabrik bei Valenciennes, LAMY. — Oscillarien aus den Thermen von Dax. MEYRAC. — *Mysotis palustris*, *Mentha sativa*, *Menyanthes trifoliata*, *Equisetum limosum*, *Ranunculus aquatica*, *Potamogeton densus*, *Chara vulgaris*, *Iris pseudacorus*, *Phragmites communis*; Pottasche und das daraus bereitete gereinigte kohlens. und doppeltkohlens. Kali, sowie Holzkohlenasche enthalten ebenfalls Jod. MACADAM.

E. MARCHAND (*J. Pharm.* [3] 17, 356. — 33, 272, 401. — *Compt. rend.* 34, 55. — *Instit.* 1852, 116. — *J. B.* 1850, 267. — 1852, 751, 752. — 1858, 97) fand im Trinkwasser von Fécamp, in Süßwasserpflanzen und in den meisten Holzarten, in Regen- und Schneewasser Jod und nahm an, daß alles natürlich vorkommende Wasser Jod enthalte. — CHATIN (*J. Pharm.* [3] 17, 418. — [4] 4, 287. — *Compt. rend.* 32, 669. — 34, 519, 529, 584. — 34, 14, 51, 409. — 35, 46, 107, 505. — 37, 487, 723, 958. — 38, 83. — 39, 1083. — *Instit.* 1853, 290. — 1858, 78. — *J. B.* 1850, 267. — 1851, 319. — 1852, 342, 752, 753. — 1853, 330. — 1854, 309. — 1858,

97. — 1866, 703) fand Jod in den Süßwasserpflanzen, in geringerer Menge auch in Landpflanzen (daher auch in der Pottasche), in den vegetabilischen Nahrungsmitteln, im Wein und Obstwein, in Süßwasserthieren und in Landthieren, besonders in Milch und in Eiern, in vielen Gesteins- und Erdarten, in Torf und Steinkohlen, im Trinkwasser (jedoch wenig oder keins im Trinkwasser der Gegenden, in welchen Kropf und Cretinismus häufig vorkommen), mehr noch im fliessenden Wasser, mit Ausnahme der Flüsse, die durch Gletscher gespeist werden, im Regen, Schnee und Thau, endlich in der Luft und zwar mehr in den von den Alpen entfernteren Gegenden, als in der Nachbarschaft der Alpen; in den Alpenländern selbst fand Er Luft und Wasser sehr arm an Jod. Aehnliche Resultate erhielten Bussy (*Compt. rend* 30, 537; *J. B.* 1850, 267) und van Ankum (*J. pr. Chem.* 58, 257; *J. B.* 1854, 309). Dagegen fanden *kein* Jod in der Luft oder in atmosphärischen Niederschlägen: Macadam (*Edinb. Phil. J.* 53, 315; *J. B.* 1852, 343. — *Chem. Soc. Qu. J.* 6, 166; *J. B.* 1853, 329), Lohmeyer (*Gött. Ges. d. Wiss. Nachr.* 1853, 131; *J. B.* 1853, 329), Casaseca (*Compt. rend.* 37, 348; *J. B.* 1853, 329), Martin (*Compt. rend.* 37, 487; *J. B.* 1853, 708), A. Vogel d. J. (*N. Repert. Pharm.* 5, 3; *J. B.* 1856, 308), Kletzinsky (*Hellers Archiv* 12, 384, *J. B.* 1856, 307), Cloez (*Instit.* 1857, 192; *J. B.* 1857, 133), Luca (*J. Pharm.* [3] 32, 414. — 33, 32. — *Compt. rend.* 47, 644. — 49, 170. — 51, 177. *J. B.* 1857, 133. — 1858, 97. — 1859, 95. — 1860, 93), Mène (*Compt. rend.* 49, 250, 502; *J. B.* 1859, 95), Nadler (*J. pr. Chem.* 99, 183; *J. B.* 1866, 137). Barral fand im Regenwasser von Paris, gesammelt in den einzelnen Monaten vom Juli 1851 bis Juni 1852, nur einmal im Juni eine Spur Jod. Eben so konnte Lohmeyer in Eiern und Milch, Nadler in diesen (mit einmaliger Ausnahme bei Eiern) und in Wasser und Wasserpflanzen aus dem Züricher See, im Quellwasser bei Zürich, im Brot aus Spelz, im Ziegenharn, Casaseca in Landpflanzen der Gegend von Havanna keine Spur von Jod entdecken.

Darstellung. 1. Aus jodhaltigen Seepflanzen, besonders Fucus- und Ulva-Arten. — a. Man breitet die frischen Tange am Orte der Einsammlung auf der Außenseite hühnerkorbartiger Drathgestelle aus, trocknet und verkohlt sie, indem man auf einem im Innern der Gestelle angebrachten Rost trocknen Tang verbrennt und das Feuer durch Aufgeben von frischem Tang unterhält. Aus der durch systematisches Auslaugen der Kohle und Asche erhaltenen Salzlösung gewinnt man durch Abdampfen in durch Hochdruckdampf geheizten Pfannen und Abkühlen die krystallisirbaren Kali- und Natronsalze, scheidet aus der Mutterlauge durch Zusatz von Schwefelsäure, welche viel salpetrige Säure enthält, das Jod aus, behandelt die Flüssigkeit in verschlossenen Rührgefässen mit sogenanntem Benzin (den über 120° siedenden, leichten Kohlenwasserstoffen des Steinkohlentheers), welches das Jod auflöst, und entzieht letzteres der Lösung, indem man sie in denselben Gefäßen mit Natronlauge zusammenrührt. Aus der so erhaltenen Lösung von Jodnatrium und jods. Natron gewinnt man das Jod durch Zusatz von Salzsäure. Moride (*Compt. rend.* 62, 1002; *J. B.* 1866, 845. — *Rapp. du Jury internat.*, Paris 1868, 7,127). — Das von Stanford (*Pharm. J. Trans.* [2] 3, 495; *J. B.* 1862, 661) vorgeschlagene Verfahren, die Tange in Gasretorten zu verkohlen, hat sich nach Moride als technisch unausführbar erwiesen.

b. Bei der Verarbeitung von Kelp oder Varec, [der durch Einäscherung getrockneter Tange (unter Verlust eines beträchtlichen Theils ihres Jodgehalts) gewonnenen geschmolzenen Asche], erhält man nach a oder nach einer der folgenden Weisen das darin enthaltene Jod: *α*. Man versetzt sie mit überschüssiger Schwefelsäure, wodurch die darin enthaltenen Mehrfach-Schwefelmetalle und unterschwefligs. Salze unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, dann von schwefliger Säure und Ausscheidung von Schwefel zersetzt worden, schöpft den als Schaum obenauf schwimmenden

Schwefel ab und destillirt die nach 1-bis 2-tägigem Stehen vom ausgeschiedenen Glaubersalz abgegossene Flüssigkeit unter Zusatz von Braunstein bei nicht mehr als 100°, da in höherer Temperatur sich Chlorjod bilden würde. $2NaJ + 3H^2.O^2.SO^2 + MnO^2 = 2J + 2NaH.O^2.SO^2 + Mn.O^2.SO^2 + 2H^2O$. WOLLASTON. WHITELAW., KRIEG (*Dingl.* 154, 374). — β. Man leitet in die mit Schwefelsäure angesäuerte Mutterlauge Chlor ein, bis durch weiteren Zusatz desselben kein Jod mehr ausgeschieden wird. PAYEN. — Oder man dampft die Mutterlauge zur Trockne, mischt den Rückstand mit Braunstein und glüht sehr gelinde, bis alles Schwefelnatrium und unterschwefligs. Natron in schwefels. Salz verwandelt ist, löst wieder in Wasser und behandelt dann mit Chlor. BARRUEL. BUSSY. — γ. Man fällt aus der mit Wasser verdünnten Mutterlauge das Jod als Kupferjodür, indem man Kupfervitriol und Eisenfeile (SOUBEIRAN) oder Eisenvitriol hinzusetzt, oder indem man nach PERSOZ (*J. Pharm.* [3] 12, 105; *J. B.* 1847—48, 380) schweflige Säure in die verdünnte Flüssigkeit einleitet, bis sie danach riecht und dann saures schwefligs. Natron und Kupfervitriol hinzufügt. Aus dem Kupferjodür gewinnt man durch starkes Erhitzen mit Vitriolöl und Braunstein oder durch Glühen mit Braunstein allein das Jod. $2CuJ + 3MnO^2 = 2CuO + Mn^3O^4 + 2 J$. SOUBEIRAN. — δ. Man erhitzt die mit Schwefelsäure angesäuerte Mutterlauge mit Eisenchlorid. $2NaJ + Fe^2Cl^6 = 2NaCl + 2FeCl^2 + 2J$. — ε. Man versetzt mit saurem chroms. Kali und Schwefelsäure, sammelt das krystallisch ausgeschiedene Jod und gewinnt das noch in der Flüssigkeit enthaltene durch Destillation. $6NaJ + 2CrO^3 = 3Na^2O + Cr^2O^3 = 6J$. LUCHS (*Pharm. Vierteljahresschr.* 10, 536; *J. B.* 1861, 131). — ς. Man dampft zur Trockne und erhitzt in einem Sublimirapparate mit Vitriolöl. $2NaJ + 2H^2.O^2.SO^2 = Na^2.O^2.SO^2 + SO^2 + 2H^2O + 2J$. SOUBEIRAN. — η. Bei jodarmen Mutterlaugen läßt man das durch Zusatz einer Mischung von Vitriolöl und Salpetersäure ausgeschiedene Jod durch Kohle absorbiren, entzieht es derselben durch Kalilauge oder durch Eisenoxydul, welches in wässrigem Eisenvitriol suspendirt ist, und verarbeitet die so erhaltenen Lösungen weiter. BECHI (*J. Pharm.* [3] 20, 5; *J. B.* 1851, 320).

c. Man läßt die an Jod reichen Seepflanzen mit Wasser gähren, wobei sich die Jodverbindungen enthaltenden Gefäße öffnen, fällt die Flüssigkeit mit einer Verbindung von Bleioxyd und Stärkmehl (durch Behandeln von basisch essigsaurem Bleioxyd mit Stärkmehl dargestellt) und verarbeitet das Gefällte nach einer der oben angegebenen Weisen. KEMP (*Chem. Gaz.* 1850, 250; *J. B.* 1850, 270). — d. Nach PARAF u. WANKLYN (*Bull. soc. chim.* [2] 7, 89; *J. B.* 1867, 901) soll man die Tange mit einer Mischung von 3 Th. Aetznatron und 1 Th. Aetzkali auf von unten erhitzten Bleiplatten einäschern, wobei sich Essigsäure und Oxalsäure bilden, und aus der Salzmasse diese Säuren und das darin enthaltene Jod und Brom gewinnen.

2. Aus der Mutterlauge von Chilisalpeter. — a. Man fällt das Jod durch Einleiten von schwefliger Säure unter fortwährendem Umrühren, wäscht es auf einem mit Quarzpulver belegten Sandsteinfilter, trocknet es in porösen Gypsbüchsen und sublimirt. Die neben den jods. Salzen in der Lösung enthaltenen Jodmetalle zerlegt man durch Chlor, und zwar, wenn sie in geringer Menge vorhanden sind, vor der Behandlung mit schwefliger Säure, wenn sie überwiegen, nachher. FAURÉ (*Chem. Gaz.* 1855, 199; *J. B.* 1855, 316). — b. Man leitet in die Mutterlauge salpetrige Säure (erhalten durch Glühen von 1 Th. Kohle mit 5 Th. Chilisalpeter) und setzt dann etwas Soda hinzu. Man erhält so einen leicht zu trocknenden Niederschlag mit 80 Proc. Jod, während durch schweflige Säure das Jod in einem zum Trocknen ungeeigneten Zustande ausgeschieden wird. THIERCELIN (*Deutsche Ges. Ber.* 2, 79).

Reinigung. 1. Das erhaltene Jod wird mit wenig Wasser gewaschen, durch Pressen zwischen Papier getrocknet und nochmals sublimirt. Das käufliche Jod wird durch Auflösen in Weingeist, Filtriren und Fällen mit Wasser vollends gereinigt. SERULLAS. — 2. Man behandelt Jodkaliumlösung mit Chlor, bis das zuerst gefällte Jod sich wieder aufgelöst hat, setzt einen Ueberschuss von Jodkaliumlösung hinzu, wäscht das niedergeschlagene Jod und trocknet es. MILLER (*Ann. Chim. Phys.* [3] 9, 400). — 3. Nach STAS (*Ges. d. chem. Proport. etc.*, übers. v. ARONSTEIN, Leipzig 1867, 137; *J. B.* 1867, 159) erhält man nur nach folgenden beiden Methoden das Jod völlig frei von Chlor und Brom: a. Durch Fällung aus einer Lösung von Jod in concentrirtem wässrigem Jodkalium mittelst Wasserzusatz. Man sättigt eine Lösung von 1 Th. Jodkalium in 1 Th. Wasser mit käuflichem Jod (nahezu 4 Th.), versetzt mit Wasser bis zur Entstehung eines bleibenden Niederschlages, decantirt und fügt $^3/_4$ der Wassermenge hinzu, die zur Fällung der ganzen durch Wasserzusatz ausscheidbaren Jodmenge erforderlich sein würde. Man wäscht das ausgeschiedene Jod vollständig mit Wasser durch Decantiren aus, destillirt es mit Wasserdämpfen über, lässt abtropfen, trocknet es unter einer Glasglocke über mehrfach erneuertem salpeters. Kalk (alle anderen trocknenden Substanzen bewirken Verunreinigung des Jods) und destillirt es zur vollständigen Entfernung des Wassers und Jodwasserstoffs zweimal über gepulverten reinen Aetzbaryt, von dem man jedesmal $^1/_{20}$ vom Gewicht des Jods hinzumischt. — b. Durch Zersetzung des Jodstickstoffs. Man vertheilt in einem geräumigen Kolben frisch bereiteten, zuerst mit starkem wässrigem Aetzammoniak bis zur Entfernung des Jodammoniums, dann nach dem Abtropfen mit wenig Wasser gewaschenen Jodstickstoff in seinem 10-fachen Gewicht Wasser, erhitzt auf 60 bis 65° (über 65° geht die Zersetzung zu stürmisch vor sich) bis die bei dieser Temperatur rasch erfolgende Zersetzung und Gasentwicklung vorüber ist, dann um einen unzersetzt bleibenden Rest des Jodstickstoffs zu zerstören, der später Explosion veranlassen würde, auf 100°, wäscht das abgeschiedene Jod auf einem Glastrichter mit zur Spitze ausgezogenem Halse vollständig mit Wasser aus, vertheilt es in Wasser, destillirt mit den Wasserdämpfen, wäscht nochmals und trocknet und destillirt wie bei a.

In schönen Krystallen erhält man das Jod durch Sublimation auf einem Sandbade von etwa 50°. Durch Schmelzen des Jods, theilweises Erstarrenlassen und Abgießen des noch flüssig gebliebenen Theils erhält man große, aber selten gut ausgebildete Krystalle. Eine Lösung von Jod in wässriger Jodwasserstoffsäure, in offener Flasche der Luft ausgesetzt, giebt bei allmählicher Zersetzung der Jodwasserstoffsäure sehr große, weingeistige Jodlösung giebt beim Verdampfen nur kleine Jodkrystalle. MITSCHERLICH (*Berl. Akad. Ber.* 1855, 409; *J. B.* 1855, 316).

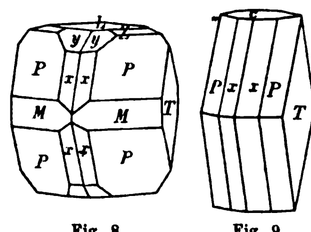


Fig. 8. Fig. 9.

Eigenschaften. Krystallsystem rhombisch. Fig. 8 stellt die complicirteste Form vor, die sich aus alkoholischer oder aus einer Lösung in wässriger Jodwasserstoffsäure erzeugt. Es herrscht vor das rhombische Oktaeder P; dazu tritt das basische Pinakoid L, das Brachypinakoid T und das Prisma M. Die brachydiagonalen Polkanten werden zugeschärft durch das Oktaeder x = P$\bar{3}$; mit diesem und dem basischen Pinakoid bildet eine Zone das Oktaeder y = $^1/_3$P$\bar{3}$, und das Oktaeder z = $^1/_9$P stumpft die Kante zwischen P und L ab. Bei den sublimirten Krystallen und den durch Schmelzung erhaltenen waltet entweder P oder L so vor, daß die Krystalle als dünne rhombische Tafeln erscheinen. M und Z sind am seltensten beobachtet. An den Krystallen aus Weingeist ist x oft größer als P; an denen aus Jodwasserstoffsäure herrscht y so sehr vor, daß L gänzlich und T und P fast ganz verschwinden. Solche Krystalle beobachtete MARCHAND (*Pogg.* 31, 540). MARIGNAC erhielt aus Jodwasserstoffsäure Krystalle von der Form Fig. 9. P = *118°18′ (brachydiagonale Polkante), *78°58′ (78°45′ MAR.) (makrodiagonale Polkante), *135°52′ (ebenso

MARIGNAC) Mittelkante; ∞P = 112°48′; ∞P : T = 123°36′; P : T = 120°51′; P : L = 112°4′; Z : L = 164°40′; x : T = 101°16′; x : L = 115°24′; P : x = 160°25′; y : T = 99°1′; y : L = 133°32′; x : y = 161°52′. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis zu 9 Minuten ab. MITSCHERLICH (*Berl. Akad. Ber.* 1855, 416; *J. pr. Chem.* 66, 265; *J. B.* 1855, 316). MARIGNAC (*Recherches sur les formes crystallines, etc.*, Genève 1855, 12; *J. B.* 1855, 317).

Specifisches Gewicht 4,948 bei 17°, GAY-LUSSAC; 4,9173 bei 40°, das des festen Jods bei 107° = 4,825, des flüßigen bei 107° = 4,004 BILLET (*Instit.* 1855, 292; *J. B.* 1855, 46). — Sehr weich, zerreiblich, läßt sich pulvern. — Gewöhnlich schwarzgrau, metallglänzend, dem Graphit oder dem Eisenglimmer ähnlich; läßt das Licht nur durch dünne Theile hindurch, mit rother Farbe. — Das aus Jodstickstoff abgeschiedene völlig reine Jod ist im festen und im geschmolzenen Zustande vollkommen schwarz. STAS. Die durch rasches Verdampfen einer Lösung von Jod in absolutem Aether mittelst eines Luftstroms erhaltenen dünnen farrenkrautähnlichen, durchsichtigen Jodkrystalle polarisiren das Licht (künstliche Turmaline), und erscheinen im durchfallenden polarisirten Lichte je nach der Richtung ihrer Hauptachse blaßbraun oder schwarz. S. M. JÖRGENSEN (*Deutsche Ges. Ber.* 2, 245). — Schmilzt zwischen 113 und 115°, STAS, erstarrt bei 113°6, REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3], 46, 257; *J. B.* 1856, 41); siedet (unter Vitriolöl) bei 175 bis 180°, GAY-LUSSAC, wobei es sich in violetten Dampf verwandelt, der an kältere Körper krystallisirtes Jod absetzt. Der gesättigte Dampf ist so dunkel, daß eine 0,1 Meter dicke Schicht das Tages- oder Kerzenlicht nicht durchläßt; er erscheint an den Kanten blau und im auffallenden Lichte völlig schwarz. DUMAS. Er erscheint um so dunkler, je stärker man ihn erhitzt. SCHÖNBEIN (*J. pr. Chem.* 55, 154). S. auch SCHULTZ-SELLAK (*Pogg.* 140, 334.) — Das völlig reine Jod siedet noch nicht bei 200°; sein gesättigter Dampf ist vom Siedepuncte an bis zur höchsten Temperatur, die sich in engen Röhren von schwer schmelzbarem Glase beobachten läßt, intensiv blau; der ungesättigte Dampf ist violett oder roth mit schwach violetter Färbung. STAS. — Dampfdichte = 8,716, DUMAS, 8,6195, GAY-LUSSAC, 8,65 bei 684°, BINEAU (*Compt. rend.* 49, 799; *J. B.* 1859, 27), berechnet = 8,7558. — Das starre Jod leitet nicht die Elektricität. GAY-LUSSAC; SOLLY (*Phil. Mag. J.* 8, 130; *Pogg.* 37, 420); INGLIS. Das geschmolzene leitet den Strom einer Säule von 60 bis 90 Paaren, INGLIS, KNOX (*Phil. Mag. J.* 9, 450, — 16, 188); es leitet zwar in sehr geringem Maße die Elektricität, jedoch wahrscheinlich nur in Folge von Spuren fremdartiger Beimengungen. BEETZ (*Pogg.* 92, 452; *J. B.* 1854, 250). Gegen Reibungselektricität verhält es sich als Halbleiter. RIESS (*Pogg.* 64, 51). — Es riecht eigenthümlich, an Chlor, Chlorschwefel, Osmiumsäure erinnernd, greift in Dampfform die Augen und die Schleimhäute der Athmungsorgane heftig an; schmeckt sehr herb und scharf; wirkt scharf giftig. — Es zerstört nur schwach die Pflanzenfarben. Das pulverige Jod und seine gesättigte wässrige Lösung entfärben in einigen Tagen die Lackmustinctur und den Aufguß des blauen Kohls. A. CONNEL (*N. Edinb. Phil. J.* 12, 337; *Ann. Pharm.* 3, 314). Zusatz von Säuren oder von Jodkalium vermindert das Bleichvermögen des Jodwassers für Indiglösung. SCHÖNBEIN (*Gött. Ges. d. Wiss. Nachr.* 1862, 524; *J. B.* 1862, 65). — Es färbt Haut und Papier vorübergehend braun. — Es bläut lebhaft feuchtes Stärkmehl und Stärkekleister, basisch essigs. Lanthanoxyd, DAMOUR (*Compt. rend.* 43, 976; *J. B.* 1856, 485), und Mekonin. Beim Erhitzen wird die Stärkelösung vorübergehend entfärbt. S. VII, 552. — Mit 3 Proc. gesättigtem wässrigem Quecksilberchlorid, salpeters. oder essigs. Quecksilberoxyd versetztes Jodwasser färbt den Stärkekleister nicht, bläut ihn aber auf Zusatz

von Wasserstoffsäuren oder Haloidsalzen, nicht von Sauerstoffsäuren oder deren Salzen. Schönbein. Die Stärkereaction wird beeinträchtigt oder verhindert durch Chlorjod. Lenssen u. Löwenthal, durch mehrere anscheinend indifferente Salze, Goppelsröder (*Pogg.* 119, 57; *J. B.* 1863, 670), durch Jodkalium, Schönbein, durch Weingeist, Grichard (*Bull. soc. chim.* 5, 115; *J. B.* 1863, 569), durch verschiedene organische Substanzen namentlich Resorcin, Orcin, Phloroglucin, Hlasiwetz (*Wien. akad. Anz.* 1867, 131; *J. B.* 1867, 161). — Das Jod giebt mit Schwefelkohlenstoff, Chloroform und mit flüssigen Kohlenwasserstoffen violette Lösungen. Andere Lösungen sind braun. Schon bei geringem Weingeistgehalt giebt auch das Chloroform eine braune Lösung. Otto (*Lehrb.* 2, 1, 770).

Das Jod tritt 1-, 3-, 5- oder 7-werthig auf. — Atomgewicht = 127. Stas fand durch 6 Synthesen von Jodsilber (Ag = 107,93) das Atomgewicht von 126,85 bis 126,864, im Mittel 126,855 und durch Combination derselben mit den durch 3 Analysen von jods. Silber gefundenen Atomgewichte des Jodsilbers 126,84 bis 126,87, im Mittel 126,857. Als wahrscheinlichste Zahl betrachtet er das aus seinen und Marignac's Untersuchungen abgeleitete Mittel 126,848. — Marignac (*Bibl. univ. de Genève* 46, 367) fand durch 3 Synthesen des Jodsilbers die Zahl 126,84, durch 5 Bestimmungen der zur Ausfällung eines bekannten Gewichts von in Salpetersäure gelöstem Silber erforderlichen Menge Jodkalium 126,847. — Dumas (*Ann. Chim. Phys.* [3] 55, 163; *J. B.* 1859, 3) erhielt bei Umwandlung von Jodsilber in Chlorsilber (Ag = 108, Cl = 35,5) in 2 Versuchen die Zahlen 127,04 und 127,01 [für Ag = 107,93 und Cl = 35,457, also 126,941 und 126,928]. — Berzelius (*Pogg.* 14, 558) hatte in derselben Weise in drei Versuchen 126,26 bis 126,39, im Mittel 126,30 gefunden. — Millon (*Ann. Chim. Phys.* [3] 9, 407) ermittelte die Menge des Sauerstoffs, welchen jods. Kali und jods. Silberoxyd beim Erhitzen verlieren und erhielt so beim jods. Kali [für O = 16, K = 39,137] die Zahlen 126,39 bis 126,58, im Mittel 126,45 und beim jods. Silberoxyd [für Ag = 107,93] 125,43 bis 125,92, im Mittel 125,65. — Gay-Lussac (*Ann. Chim.* 91, 5) fand durch Synthese des Jodzinks die Zahl 125, Prout (*Ann. Phil.* 6, 323) in gleicher Weise 124 [oder 126 für Zn = 65,2], Thomson (*Attempt to establ. the first princ. etc.* 1, 189) ebenfalls 124 durch Bestimmung der zur Zersetzung von Jodkalium erforderlichen Menge salpeters. Bleioxyds und des dadurch gebildeten salpeters. Kalis.

Verbindungen des Jods.

Jod und Wasser.

1 Th. Jod löst sich in 5524 Th. Wasser bei 10 bis 12°, Wittstein (*Pharm. Vierteljahrsschr.* 6, 201; *J. B.* 1857, 123), in 7000 Th., Gay-Lussac, in 500 Th., Jacquelain. Nach Dossius u. Weith (*Zeitschr. Chem.* 12, 379) löst reines Wasser von 6°3 im Liter nur 0,01519173 Gramm Jod; der Jodgehalt des Wassers wächst aber allmählich in Folge der Bildung von etwas Jodwasserstoff und beträgt nach drei Monaten das Doppelte. — Die Lösung ist bräunlichgelb und riecht nach Jod. — Sie entfärbt sich im Sonnenlicht, Ampère; auch in völlig verschlossenen Flaschen, wenn sie Luft enthalten, aber nicht, wenn sie mit der Lösung ganz gefüllt sind, Inglis. Die entfärbte Flüssigkeit löst Jod auf und färbt sich damit dauerhaft pomeranzengelb, Guibourt (*J. Chim. méd.* 5, 103), enthält also wohl Jodwasserstoff, Gmelin. — Die braune Farbe des Jodwassers wird durch Chlorammonium, Chlornatrium und Jodkalium in Gelb übergeführt. Schönbein.

Jod und Sauerstoff.

A. *Jodoxyd?*

Nach Sementini erhält man durch Einwirkung von Sauerstoffgas, welches durch ein schwach glühendes Rohr geleitet und dadurch stark erhitzt ist, auf Jod, oder durch Destilliren von überschüssigem Jod mit Bariumhyperoxyd in geringerer Menge

auch mit Baryt, Jodoxyd als dickes bräunlichgelbes, völlig verdampfbares, nach jodiger Säure riechendes, herb und widrig schmeckendes Oel. — GMELIN erhielt durch Einwirkung von erhitztem *trocknem* Sauerstoff auf Jod kein derartiges Product, sondern nur sublimirtes Jod. Das vermeintliche Jodoxyd ist wahrscheinlich eine Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure.

B. *Unterjodige Säure?*

1. Schüttelt man weingeistiges Jod mit gefälltem Quecksilberoxyd, so wird die Flüssigkeit blaßgelb und bläut nach dem Filtriren durch eine Schicht Quecksilberoxyd oder durch Asbest Stärkelösung nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit, nach dem Filtriren durch Papier aber sogleich. Sie zersetzt sich rasch zu zweifach-jodsaurem Quecksilberoxyd und Jod. Wahrscheinlich entsteht zuerst unterjodige Säure (HgO + 4J + H^2O = Hg J^2 + 2H.O.J), welche dann zu Jodsäure und Jod zerfällt. 5H.O.J = H.O.J.O^2 + $2H^2$.O. KOENE (*Pogg.* 66, 302). — Jod wirkt bei Gegenwart von Wasser auf Quecksilberoxyd nicht ein; setzt man aber Amylen hinzu und schüttelt, so verschwindet es unter Bildung von Jodquecksilber und unterjodiger Säure, welch letztere sich aber sofort mit dem Amylen zu verschiedenen Jodhydraten vereinigt. LIPPMANN (*Compt. rend.* 63, 968; *J. B.* 1866, 531). S. *Suppl.* 1037.

2. Versetzt man Jodwasser mit wässrigem Alkali (oder Ammoniak) bis zur Entfärbung und schwach alkalischen Reaction, oder eine concentrirte Lösung von 2 At. Kali mit 1 At. Jod, wobei sie trotz des Ueberschusses von Alkali anfangs eine gelbe Färbung behält, so entsteht eine safranartig riechende Flüssigkeit, welche die Indiglösung entfärbt, Jodkaliumstärkekleister und auch Stärkekleister allein bläut, sich mit Wasserstoffhyperoxyd unter Sauerstoffentwicklung zersetzt (was jods. Alkalien nicht thun). Sie verliert diese Eigenschaften bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, beim Kochen sogleich und enthält dann jodsaures Salz. Es bildet sich also wahrscheinlich zuerst unterjodigsaures Salz, welches dann in jodsaures Salz und Jodmetall zerfällt. SCHÖNBEIN (*J. pr. Chem.* 84, 385; *J. B.* 1861, 131). — Durch Kalilauge entfärbter Jodstärkekleister wird durch Zusatz von Jodkalium (auch von Salmiak, Kochsalz, Bromkalium, Rohr- oder Traubenzucker) wieder blau und erfordert dann einen großen Ueberschuß von Kali zur Entfärbung, SCHÖNBEIN; dies rührt wahrscheinlich daher, daß das Jodkalium sich mit dem unterjodigs. Alkali zu Alkali und Jod zersetzt und die Neubildung von unterjodigs. Salz aus Jod und freiem Alkali verhindert. LENSSEN u. LÖWENTHAL. Magnesia bildet mit Jod und Wasser neben wenig Jodmagnesium und jods. Magnesia braune Flocken, die beim Erhitzen für sich Jod und Magnesia, beim Kochen mit viel Wasser Jodmagnesium und jods. Magnesia geben, nach GAY-LUSSAC sind sie Jod-Magnesia [wohl nur mechanische Verbindung], nach GMELIN könnten sie vielleicht unterjodigs. Magnesia sein.

3. Chlorjod bildet mit Wasser eine braune Lösung, die Stärke nicht bläut, aber an Benzol Jod abgiebt, worauf sie dann Jodsäure oder Fünffach-Chlorjod enthält. Alkalische Chlorjodlösung bläut die Stärkelösung und röthet Benzol. Wahrscheinlich ist in den Lösungen unterjodige Säure enthalten, die aber nur in Gegenwart von 2 At. Jod bestehen kann, welches bei Gegenwart von nur wenig Alkali in freiem Zustande vorhanden ist, und die, wenn man das freie Jod durch Zusatz von mehr Alkali in Verbindung überführt oder es der Flüssigkeit durch Benzol, schweflige Säure oder andere Reagentien, selbst durch Stärke, entzieht, sofort in Jod und Jodsäure oder Jodmetall und jods. Salz zerfällt. LENSSEN u. LÖWENTHAL (*J. pr. Chem.* 86, 216; *J. B.* 1862, 67). Vergl. auch Chlorjod.

4. In den durch Glühen von dimesoüberjods. Natron, Lithion, Baryt, Strontian, Kalk, jods. Baryt, oder durch Einwirkung von Joddampf auf Natriumhyperoxyd (?), Natriumhyperoxyd, Baryt, Strontian, Kalk in der Hitze entstehenden Massen, in denen man nach ihrem Verhalten und ihrer empirischen Zusammensetzung unterjodigs. oder jodigs. Salz angenommen hat, ist wahrscheinlich Ueberjodsäure enthalten, s. I. 300, 301 u. 305.

5. Ueber die durch Einwirkung von Ozon auf Jod entstehende Verbindung, welche wasserfreie unterjodige Säure sein könnte, s. I, 2, 28.

C. *Jodige Säure?*

SEMENTINI hielt die durch Destillation eines Gemenges von Jod und chlors. Kali oder durch Einwirkung von Joddampf auf geschmolzenes chlors. Kali erhaltene gelbe, dicke, Lackmus röthende, bei 50° in gelben Dämpfen sich verflüchtigende Flüssigkeit, welche nach WÖHLER Chlorjod ist, und die bernsteingelbe Flüssigkeit, welche Er durch Einwirkung von seinem Jodoxyd (s. oben) auf wässrige Jodsäure erhielt [nach GMELIN wahrscheinlich wässrige Jodsäure mit etwas Jod], für jodige Säure.

Die Krystalle, welche durch freiwillige Verdunstung einer Lösung von Jod in Natronlauge oder wässrigem kohlens. Natron entstehen, MITSCHERLICH (*Pogg.* 11, 162. — 17, 481), enthalten wohl Jodnatrium und jods. Natron, $NaJ,Na.O.JO^2,10H^2O$. nicht, wie M. als ebenfalls möglich betrachtete, das Salz einer jodigen Säure $H^2.O^2.J^2O$ [Aequivalentformel = $NaO,JO^2,10HO$], also $Na^2.O^2.J^2O,10H^2O$, da kalter Weingeist Jodnatrium auszieht und jods. Natron zurückläßt, und nach PENNY (*Ann. Pharm.* 37, 202) die wässrige Lösung der Krystalle beim Verdunsten zuerst jods. Natron auskrystallisiren läßt, überdies auch die Verbindung durch Zusammenstellen von krystallisirtem jods. Natron mit überschüssigem concentrirtem wässrigem Jodnatrium erhalten wird. S. Natrium.

D. *Jodunterjodsäure?*

Acide soushypojodique, MILLON; *Doppeljodoxyd*, BERZELIUS; *Pentajodoxyd*, KÄMMERER.

Man erhitzt 1 Th. Jodsäure und 5 Th. Vitriolöl, bis sich mit dem Sauerstoff auch Joddämpfe entwickeln, läßt die aus der dunkelgrün gefärbten Säure bei mehrtägigem Stehen unter einer Glasglocke sich absetzenden gelben Krystallkrusten auf einem porösen Ziegelstein über Vitriolöl abtropfen, setzt sie dann der Einwirkung feuchter Luft aus, zerreibt, wäscht sie mit Wasser, dann mit Weingeist und trocknet. Die Substanz enthält so noch etwa 1 Proc. Schwefelsäure, von der sie durch Waschen nicht zu befreien ist. Um sie völlig rein zu erhalten, behandelt man Unterjodsäure (oder auch die schwefelsäurehaltige Jodunterjodsäure) mit weingeistigem Alkali, zersetzt die entstandene Verbindung durch Wasser, wobei größtentheils jods. Alkali und Jod sich bilden, aber auch etwas Jodunterjodsäure, die man zur völligen Reinigung nochmals der gleichen Behandlung unterwirft. MILLON. — Okergelbes Pulver, unveränderlich im Licht und in trockner und feuchter Luft. Zusammensetzung = $J^{10}O^{19}$. Gefunden im Mittel 19,14, berechnet 19,31 Proc. O. — MILLON vermuthet, daß die Jodunterjodsäure eine Verbindung der unbekannten jodigen Säure mit Ueberjodsäure sei: $J^{10}O^{19} = J^2O^7,4J^2O^3$.

Zersetzt sich beim Erwärmen auf 130 bis 150° in Jod und Unterjodsäure $2J^{10}O^{19} = 19JO^2 + J$. — Gegen Wasser, Weingeist, Säuren und wässrige Alkalien verhält sie sich im Allgemeinen wie die Unterjodsäure; doch wird sie schon durch kaltes Wasser langsam zersetzt. Weingeistige Alkalien färben sie violett. MILLON.

Die Jodunterjodsäure vereinigt sich mit Schwefelsäure. Die aus ihrer Lösung in heißem Vitriolöl oder aus der von Jodsäure in Vitriolöl beim Abkühlen zuerst sich absetzenden Krystalle betrachtet MILLON als $J^{10}O^{19},10H^2.O^2.SO^2$; gefunden: im Mittel 38,43 Proc. H^2SO^4 und 11,45 Proc. O, berechnet 11,90 Proc. O und 38,37 Proc. H^2SO^4. — Die später sich bildenden Absätze enthalten immer weniger, zuletzt nur etwas über die Hälfte Schwefelsäure. — Orangegelbe Krystallkrusten, die durch Wasser und durch Weingeist in Schwefelsäure, Jodsäure und Jod, durch langsame Einwirkung von nicht zu feuchter Luft in Schwefelsäure und Jodunterjodsäure zersetzt werden. MILLON (*Ann. Chim. Phys.* [3] 12, 345 u. 353).

E. *Unterjodsäure.*

Jodoxyd, BERZELIUS; *Monojodoxyd*, KÄMMERER.

Bildung. Bei Einwirkung starker Salpetersäure auf Jod in der Kälte, MILLON, oder, nach KÄMMERER (*J. pr. Chem.* 83, 65; *J. B.* 1861, 134), bei Zersetzung der dadurch entstandenen Nitrojodsäure (wasserfreie Jodsäure, in der 1 At. Sauerstoff durch 2 At. Stickoxyd vertreten ist) im Kohlensäure- oder Luftstrom. Beim Erhitzen von Jodsäure mit Vitriolöl. MILLON.

Darstellung. 1. Man reibt trocknes, fein zertheiltes Jod mit dem 10- bis 12-fachen Gewicht Salpetersäure von mindestens 1,486 spec. Gew. zusammen, nöthigenfalls unter Erneuerung der Säure, bis es vollständig in ein voluminöses gelbes Pulver verwandelt ist, läßt dieses, nachdem die überschüssige Säure abgegossen ist, auf einem Trichter, dessen Hals mit Asbest verstopft ist, abtropfen, setzt es auf einem trocknen Ziegelstein ausgebreitet der Luft aus, so lange es noch Salpetersäuredämpfe ausstößt und läßt es unter einer Glocke über Kalkhydrat stehen, bis es sein Aussehen nicht mehr ändert. Man entfernt beigemengte Jodsäure und Jod durch Waschen mit verdünntem Weingeist oder besser mit Wasser, dann mit Weingeist und trocknet an der Luft oder über Vitriolöl. MILLON. — 2. Die durch Einwirkung von Salpetersäurehydrat oder einer Mischung aus gleichen Theilen Vitriolöl und gelber rauchender Salpetersäure (nicht rother, welche Jodsäure bildet) erhaltene Verbindung wird mit einem Strom trockner Kohlensäure behandelt, wobei sie in Stickoxyd und Unterjodsäure zerfällt. Bei Behandlung mit trockner Luft bleibt ein Gemenge von Jodsäure und Unterjodsäure. KÄMMERER. — 3. Man erhitzt 1 Th. Jodsäure mit 5 Th. Vitriolöl bis zur reichlichen Sauerstoffentwicklung, hört aber damit auf, sobald sich Joddämpfe zu zeigen beginnen, läßt die nach mehrtägigem Stehen in der Kälte abgeschiedenen Krystallkrusten auf einem Ziegelstein über Vitriolöl abtropfen, bringt sie in mäßig feuchte Luft und wäscht nach beendeter Zersetzung mit Wasser, dann mit Weingeist. Der so erhaltenen Säure hängt etwa 1 Proc. Schwefelsäure hartnäckig an; der größte Theil der Unterjodsäure ist bei der Zersetzung in Jod und Jodsäure zerfallen. MILLON. — 4. Am zweckmäßigsten erhitzt man Jodunterjodsäure 1 bis 2 Stunden lang auf 130 bis 150°, wäscht mit Wasser, dann mit Weingeist und trocknet. MILLON.

Eigenschaften. Schwefelgelbes, nach 3 okergelbes, amorphes Pulver, unlöslich in Wasser und Weingeist, unveränderlich im Licht, in trockner und feuchter Luft, in kaltem Wasser und in Weingeist.

			MILLON. Mittel.
J	127	79,87	80,02
2 O	32	20,13	19,98
JO^2	159	100,00	100,00

Zersetzungen. Beim Erhitzen auf 170 bis 180° zerfällt die Unterjodsäure in Jod und Jodsäure. Siedendes Wasser bewirkt ziemlich rasch dieselbe Zersetzung. — Salzsäure wandelt sie rasch in Chlorjod um und entwickelt, wenn sie concentrirt ist, Chlor. — Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht, in der Hitze wie siedendes Wasser ein. — Wässrige Alkalien zersetzen sie sofort unter Bildung von jods. Salz und den durch Einwirkung von Jod auf Alkalien (I, 2, 289) entstehenden Producten. MILLON.

Verbindungen. Löst sich nicht in kaltem Vitriolöl, reichlich in warmem, beim Erkalten erscheinen gelbe Krystallkrusten derselben Verbindung, welche auch durch mäßiges Erhitzen von Jodsäure mit Vitriolöl erhalten wird. Der erste Absatz hat die Zusammensetzung $JO^2,H^2O^2.SO^2$. Gefunden im Mittel 12,50 Proc. O, 38,09 Proc. H^2SO^4; berechnet 12,45 Proc. O, 38,13 Proc. H^2SO^4. Die späteren Absätze enthalten immer weniger Schwefelsäure, zuletzt wenig mehr als die Hälfte. Mit Wasser, Weingeist oder bei rascher Zersetzung an sehr feuchter Luft zerfällt die Verbindung in Jod, Jodsäure und Schwefelsäure; bei

langsamer Zersetzung an mäßig feuchter Luft wird auch etwas unzersetzte Unterjodsäure abgeschieden. MILLON.

Weingeistige Alkalien färben Unterjodsäure ziegelroth, eine in Berührung mit dem Weingeist wenig beständige Verbindung gebend, die nur durch rasches Abscheiden und Trocknen über Vitriolöl theilweise unzersetzt erhalten werden kann. Diese Verbindung zerfällt mit Wasser sofort zu Jod und jods. Salz, bildet aber zugleich eine kleine Menge Jodunterjodsäure. MILLON.

F. *Unterjod-Jodsäure.*

Trijodoxyd, KÄMMERER. — Erzeugt man durch Einwirkung von trockner schwefliger Säure auf wasserfreie Jodsäure bei 100° Schwefeljodsäureanhydrid (I, 2, 296), und läßt bei derselben Temperatur unter öfterem Umschütteln schweflige Säure weiter einwirken, so scheidet sich viel Jod ab, die Masse ballt zusammen und haftet an den Gefäßwänden. Man stellt sie 24 Stunden lang unter eine Glasglocke über Wasser, wäscht mit Weingeist und Wasser das Jod und den größten Theil der Schwefelsäure fort und behält als Rückstand Unterjod-Jodsäure mit etwas Schwefelsäure verunreinigt. KÄMMERER. — Vergl. dagegen DITTE (I, 2, 296). — Braungelbes Pulver, das sich an der Luft nicht zersetzt, aber Feuchtigkeit daraus aufnimmt. Zusammensetzung = J^6O^{13} (gefunden = $J^6O^{12,99}$ bis $J^6O^{13,11}$), wahrscheinlich $J^2O^4,4JO^2$ oder vielleicht $J^2O^7,2J^2O^3$. KÄMMERER.

Zerfällt bei 100° in Jod und Jodsäure. Wasser bewirkt in der Kälte langsam, bei 100° rasch, dieselbe Zersetzung. — Wässrige schweflige Säure verwandelt sie in Jodwasserstoffsäure. — Salzsäure bildet Chlor und Chlorjod. — Verdünnte Salpetersäure löst sie unter Jodausscheidung, rauchende oxydirt sie zu Jodsäure. — Wässrige Alkalien bilden unter Jodausscheidung jods. Alkali; weingeistige Alkalien wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. — Weingeist, Aether, Essigäther, Schwefelkohlenstoff sind selbst bei Siedhitze ohne Wirkung. KÄMMERER (*J. pr. Chem.* 83, 73 u. 76; *J. B.* 1861, 134).

G. *Jodsäure.*

Bildung. Wird nicht durch direkte Vereinigung von Jod und Sauerstoff, aber, als Jodsäurehydrat oder jods. Salz, durch Einwirkung von Jod oder Jodverbindungen auf sauerstoffhaltige Verbindungen erhalten, oder durch Zersetzung anderer Oxydationsstufen des Jods. — 1. Bei Einwirkung des elektrischen Stroms auf wässriges Jod oder wässrige Jodwasserstoffsäure. $J + 3H^2O = H.O.JO^2 + 5H$. RICHE (*Compt. rend.* 46, 348; *J. B.* 1858, 101). Da nach CONNELL, MAGNUS u. BUFF (I, 2, 297) wässrige Jodsäure durch den el. Strom unter Sauerstoffentwicklung zersetzt wird, so stellt sich wahrscheinlich ein Gleichgewichtszustand zwischen Jod und wässriger Jodsäure her. — 2. Beim Behandeln von wässriger Bromsäure mit Jod, besonders beim Erwärmen. $H.O.BrO^2 + J = H.O.JO^2 + Br$. KÄMMERER (*Pogg.* 138, 400). — 3. Beim Einwirken von unterchloriger Säure und unterchlorigsauren Salzen, von Unterchlorsäure H. DAVY, von Chlorsäure, KÄMMERER, auf Jod, wobei zugleich Chlorjod auftritt. Wird bei der Einwirkung von weingeistiger Jodlösung auf überschüssiges wässriges unterchlorigs. Salz durch allmähliches Hinzufügen der ersteren die Erwärmung der Flüssigkeit vermieden, so bildet sich nur jods. Salz, kein Chlorjod. FLIGHT (*Zeitschr. f. d. ges. Naturw.* 23, 250; *J. B.* 1864, 147). — 4. Ueberschüssiges Chlor und viel Wasser (bei wenig Wasser entsteht Chlorjod) bilden mit Jod Salzsäure und Jodsäure, $J + 5Cl + 3H^2O = 5HCl + H.O.JO^2$; bei Gegenwart von nicht überschüssigem Alkali entstehen Chlormetall und jods. Alkali, GAY-LUSSAC; Ueberschuß von Alkali veranlaßt Bildung von überjods. Salz. MAGNUS u.

Ammermüller. — 5. Beim Erhitzen von Jod mit wässrigem chlors. Kali entstehen Chlorkalium, jods. Kali und Chlor. Millon; Jacquelain. Es bildet sich dabei durch Einwirkung des Chlors auf das Jod viel Chlorjod. Kämmerer. Der von Millon zur Darstellung des jods. Kalis nach dieser Methode vorgeschriebene Zusatz von 1/80 des Jods an Salpetersäure ist nach Jacquelain überflüssig. Beim Erhitzen eines Gemenges von gleichen At. Jodkalium und chlors. Kali bis zur Zersetzungstemperatur des jods. Kalis entstehen Chlorkalium und jods. Kali. Stas. — 6. Mit concentrirter Salpetersäure bildet das Jod Jodsäure und Untersalpetersäure. Connell. Nach Millon bildet sich zunächst eine Verbindung von Salpetersäure und Unterjodsäure, nach Kämmerer Nitrojodsäure; s. 1, 2, 290 unten. — 7. Durch Einwirkung von wässrigen Alkalien und Erdalkalien, theilweise auch von Magnesia und Wasser auf Jod entsteht auf 5 At. Jodmetall 1 At. jods. Salz. $6KHO + 6J = 5KJ + K.O.JO^2 + 3H^2O$. Gay-Lussac. Dieselbe Umsetzung erfolgt beim Zusammenbringen von Quecksilberoxyd mit Jod und Wasser, Colin, und von Silberoxyd mit weingeistigem Jod, Serullas. Aus wässrigem salpeters. Silberoxyd und überschüssigem Jod entstehen freie Jodsäure und Salpetersäure neben Jodsilber. Lassaigne (*J. chim. méd.* 9, 508). Ueber die zunächst wahrscheinlich stattfindende Bildung von unterjodigs. Alkali oder unterjodiger Säure vergl. I, 2. 289. — 8. Wässriges übermangans. Kali oxydirt gelöste Jodmetalle vollständig zu jodsauren Salzen. Hempel (*Ann. Pharm.* 107, 100; *J. B.* 1858, 100); W. Lindner (*Jacobsen's chem.-techn. Repert.* 1868, 1, 102); Reinige (*Anal. Zeitschr.* 9, 39). — 9. Goldoxyd zersetzt sich mit Jod bei Gegenwart von Wasser in Jodsäure und Gold. $6J + 5AuO^3 + 3H^2O = 6H.O.JO^2 + 10Au$. Colin. — 10. Durch Zersetzung der unterjodigen Säure oder wässriger unterjodigs. Salze (I, 2, 289), beim Erhitzen der Unterjodsäure (I, 2, 291) und der Ueberjodsäure (I, 2, 302).

Darstellung. 1. Man oxydirt das Jod durch längeres Kochen mit concentrirter Salpetersäure. Connell. — Man erhitzt in einem Kolben von unangreifbarem Glase 1 Th. Jod mit 10 Th. Salpetersäure von 1,5 spec. Gew., dampft zur Trockne, löst den festen gelblichen Rückstand, um ihn von Salpetersäure zu befreien, wieder in Wasser, dampft nochmals zur Trockne und erhitzt den weißen Rückstand so lange auf 200°, bis die Jodsäure vollständig in Anhydrid umgewandelt und mit dem Wasser die letzte Spur der darin enthaltenen Salpetersäure weggegangen ist. Bei Anwendung von Retorten von gewöhnlichem Glase enthält die Säure Spuren von Natron und Kalk, die nicht daraus zu entfernen sind. Man erhält so nur 1/4 vom Gewicht des angewandten Jods an Säure. Stas (*Ges. d. chem. Prop.*, übers. v. Aronstein, Leipzig 1867, 117; *J. B.* 1867, 162). — Eine ähnliche Vorschrift hatte schon Connell gegeben. Er empfiehlt, um die Verflüchtigung des Jods zu verhüten, die Anwendung eines Kolbens mit langem engem Halse, der die 50-fache Menge der angewandten Flüssigkeit fassen kann und den man nur am Boden erhitzt, während man das sublimirte Jod häufiger herunterspült. Die Salpetersäure muß möglichst concentrirt sein; die von Serullas empfohlene Beimischung von Untersalpetersäure gewährt keinen Vortheil. Duflos (*Schw.* 62, 496) empfiehlt Salpetersäure von 1,55 spec. Gew., möglichst frei von Untersalpetersäure; sie fängt schon in der Kälte zu wirken an; Säure von 1,35 spec. Gew. erzeugt selbst beim Kochen keine Jodsäure; Untersalpetersäure ist schädlich, sie fällt aus Jodsäure wieder Jod; vergl. dagegen I, 2, 297, unten. — Nach Millon (*Ann. Chim. Phys.* [3] 12, 331) bildet schon Salpetersäure, welche auf 1 At. wasserfreier Säure 4 At. Wasser enthält [spec. Gew. etwa 1,42], nicht mehr Jodsäure, sondern löst nur in der Hitze das Jod und läßt es beim Erkalten unverändert auskrystallisiren; Säure, welche 2 bis 3 At. Wasser enthält, bildet beim Erhitzen Jodsäure; solche mit 2 At. oder weniger Wasser wirkt schon in der Kälte ein, zunächst eine Verbindung von Salpetersäure mit Unterjodsäure bildend; Zusatz von Untersalpe-

tersäure zu verdünnterer Säure kann nach Ihm in so fern günstig wirken, als sie durch Zerfallen in salpetrige und Salpetersäure die angewandte Säure verstärkt. — Bourson (*Compt. rend.* 13, 1111; *J. pr. Chem.* 25, 398) erwärmt gelinde 1 Th. Jod und 4 Th. Salpetersäuremonohydrat, wodurch das Jod mit geringem Verlust fast ganz in Jodsäure umgewandelt werden soll. Jacquelain (*Ann. Chim. Phys.* [3] 30, 332; *J. B.* 1850, 270) erhitzt 1 Th. Jod mit 40 Th. Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. eine Stunde lang auf 60°. Beide dampfen die Flüssigkeit einfach zur Trockne ab, wodurch wohl, eben so wie nach der Angabe von Boutin (*J. Pharm.* 19, 222), [welcher 1 Th. aus weingeistiger Lösung durch Wasser gefälltes Jod mit 8 Th. concentrirter Salpetersäure und 2 Th. Untersalpetersäure erhitzt, die nach dem Eindampfen der Flüssigkeit auf 1/8 auskrystallisirte Jodsäure in wenig Wasser löst, durch Zusatz des doppelten Volums Salpetersäure fällt, wieder in der dreifachen Wassermenge löst und unter Zusatz von 2/3 Vol. Salpetersäure zur Trockne verdampft], eine von Wasser und von Salpetersäure nicht völlig freie Jodsäure erhalten wird.

2. Man verwandelt Jod, in viel Wasser vertheilt, durch überschüssiges Chlor in Jodsäure, und entzieht die zugleich gebildete Salzsäure durch eine angemessene Menge von Silberoxyd. Serullas. Thompson. — 3. Man leitet Unterchlorsäuregas über Jod und bewirkt durch gelindes Erwärmen die Verdampfung des zugleich erzeugten Chlorjods. H. Davy. — H. Davy leitet das aus 10 Gran chlors. Kali mit 40 Gran Salzsäure von 1,105 spec. Gew. durch behutsames Erwärmen entwickelte Euchloringas (ein Gemenge von Unterchlorsäuregas und Chlor) durch Chlorcalcium, um es zu entwässern, dann zu 4 Gran Jod. — Döbereiner (*Schw.* 16, 356) empfiehlt statt der Salzsäure 60 Gran Vitriolöl, welches reines Unterchlorsäuregas entwickelt.

4. Man behandelt mit Wasser befeuchtetes Dreifach-Chlorjod mit Weingeist oder Aether, welche Jodsäure zurücklassen. Serullas. — Wohl so: $2JCl^3 + 3H^2O = H.O.JO^2 + 5HCl + JCl$. Der Weingeist nimmt hiernach Salzsäure und Einfach-Chlorjod auf. Jod wird vollständig mit Chlorgas gesättigt, das erhaltene Dreifach-Chlorjod in einer Flasche durch Schütteln mit groben Glasstücken und wenig Wasser in ein zartes Pulver verwandelt, und aus dieser mittelst eines Trichters, welcher die (mit einer gesättigten Lösung von Chlorjod abzuspülenden) Glasstücke zurückhält, in eine Schale gegossen. Nach dem Abgießen der wässrigen Flüssigkeit, welche Einfach-Chlorjod halten und dadurch nachtheilig wirken kann, fügt man zum pulverigen Dreifach-Chlorjod nach und nach unter beständigem Umrühren Weingeist von 40° B., oder Aether, den man so oft decantirt und erneuert, wie er sich gelb färbt. Es bleibt ein weißes Krystallpulver von reiner Jodsäure, welche durch Auflösen in Wasser, Filtriren und Verdunsten nach Zusatz von Schwefelsäure krystallisirt erhalten werden kann [in diesem Falle aber durch anhängende Schwefelsäure verunreinigt ist]. Serullas. — Die so erhaltene Jodsäure beträgt 1/2 vom angewandten Jod. Liebig (*Pogg.* 24, 363).

5. Man zersetzt ein jodsaures Salz durch eine stärkere Säure. — a. Man erhitzt wässriges jods. Natron mit überschüssiger Schwefelsäure 1/4 Stunde bis zum anfangenden Kochen, stellt das Filtrat in eine Darre von 20 bis 25°, gießt die Mutterlauge, welche schwefels. Natron, Schwefelsäure und wenig Jodsäure enthält, von der angeschossenen Jodsäure ab, und wäscht diese mit sehr wenig Wasser ab. So erhält man eine reine, ohne Rückstand verdampfbare Säure. Sollte sie aber noch etwas jods. Natron enthalten, so hat man sie mehrmals mit Wasser und Schwefelsäure zu erhitzen und krystallisiren zu lassen. Serullas. — b. Man zersetzt jods. Baryt durch verdünnte Schwefelsäure. Gay-Lussac. — Liebig (*Pogg.* 24, 362) sättigt Wasser, worin Jod vertheilt ist, mit Chlor, neutralisirt die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron, leitet wieder Chlor hindurch, bis das bei der Neutralisation niedergefallene Jod gelöst ist, und neutralisirt wieder mit kohlensaurem Natron, fällt die so erhaltene Flüssigkeit, welche Chlornatrium und jodsaurem Natron hält, durch Chlorbarium, wäscht und trocknet den niedergefallenen jodsauren Baryt, kocht 9 Th. desselben mit 24 Th. Wasser und 2 Th. Vitriolöl 1/2 Stunde, und dampft das Filtrat zur Syrupsdicke ab; bei mehrtägigem Stehen an der Luft liefert es schöne Krystalle von Jodsäure. — Kämmerer (*J. pr. Chem.* 79, 94; *J. B.* 1860, 94) löst das Jod in heißem Barytwasser und leitet Chlor ein; oder Er trägt Jodbarium in schmelzendes

chlors. Kali ein. — GROSOURDY (*J. Chim. méd.* 9, 428) wendet statt des Barytwassers Chlorbariumlösung an. — MILLON (*Ann. Chim. Phys.* [3] 9, 400) erhitzt eine Mischung von 80 Th. Jod, 75 Th. chlors. Kali, 1 Th. Salpetersäure und 400 Th. Wasser bis zum Beginn einer reichlichen Chlorentwicklung, fällt nach Beendigung der Einwirkung durch salpeters. Baryt oder Chlorbarium, zersetzt den dadurch erhaltenen jods. Baryt nach oberflächlichem Abwaschen durch Kochen mit einem kleinen Ueberschuß von verdünnter Schwefelsäure, filtrirt, dampft ab und läßt krystallisiren. Die den Krystallen anhängende Schwefelsäure entfernt man nach dem Wiederauflösen durch Zusatz von etwas jods. Baryt, dampft das Filtrat zur Trockne ab und erhitzt stark, um etwa vorhandene, von dem unreinen jods. Baryt stammende Salzsäure oder Salpetersäure zu entfernen. — Nach JACQUELAIN wird auf diese Weise keine vollständige Zersetzung des jods. Baryts erreicht, da bei Gegenwart einer gewissen Menge Jodsäure der jods. Baryt durch Schwefelsäure nicht gefällt wird; doch soll vollständige Zersetzung durch die theoretisch erforderliche Menge Schwefelsäure erfolgen, wenn dem in 15 Th. Wasser vertheilten jods. Baryt $^1/_{10}$ seines Gewichts Salpetersäure zugesetzt wird. — Nach STAS ist es überhaupt unmöglich durch Zersetzung des jods. Baryts mittelst Schwefelsäure völlig reine Jodsäure zu erhalten. — c. Man zersetzt jods. Silberoxyd in Gegenwart von Wasser durch Jod. KÄMMERER (*Pogg.* 138, 400). — d. Unreine Jodsäure mit 1 Proc. unverdampfbarem Rückstand erhielt SERULLAS durch Zerlegung von jods. Natron mit überschüssiger Kieselflußsäure und Eindampfen des Filtrats zur Trockne.

6. Man digerirt wässriges salpeters. Silberoxyd mit überschüssigem Jod, LASSAIGNE (*J. Chim. méd.* 9, 508), oder trocknes mit weingeistigem Jod. WELTZIEN (*Ann. Pharm.* 91, 43; *J. B.* 1854, 724).

Die nach einer dieser Weisen erhaltene Säure ist entweder Jodsäurehydrat, $H.O.JO^2$, oder, falls sie bei Gegenwart freier Schwefelsäure krystallisirte, wasserfreie Jodsäure mit anhängender Schwefelsäure. RAMMELSBERG (*Pogg.* 46, 159; 62, 416). Auch durch Erhitzen von Jodsäurehydrat auf 17 bis 180° wird wasserfreie Jodsäure erhalten.

1. Wasserfreie Jodsäure oder Jodsäureanhydrid. $J^2O^5 = JO^2.O.JO^2$.

Wird als weißes Pulver, DITTE, aus schwefelsäurehaltiger Lösung in kleinen Krystallschuppen erhalten. RAMMELSBERG. Spec. Gew. = 4,7987 bei 9° KÄMMERER, 4,487 bei 0° DITTE (*Compt. rend.* 70, 621), 4,250 FILHOL. Riecht schwach, dem Jod ähnlich, SERULLAS, schmeckt sehr sauer und herb. H. DAVY.

Zersetzungen des Anhydrids. Zerfällt bei 300°, DITTE, nahe bis zur Temperatur des siedenden Baumöls erhitzt, im Augenblicke, wo sie schmilzt, in Sauerstoffgas und Joddampf. H. DAVY. — Beim Durchleiten des elektrischen Stroms durch die geschmolzene Säure findet Zersetzung statt, die aber vielleicht nur vom Erhitzen herrührt, da Schmelzpunct und Zersetzungstemperatur sehr nahe zusammenliegen. CONNELL. — Wasserstoffgas wirkt bei gewöhnlichem Druck für sich nicht ein, selbst nicht bei 300°; im zugeschmolzenen Rohr bildet es bei 250° Wasser und Jod; dieselbe Zersetzung findet in Gegenwart von Platinschwamm schon bei gewöhnlicher Temperatur statt. DITTE. — Kohlenoxydgas ist ohne Wirkung in der Kälte. Erhitzt man aber die Säure an einem Puncte mit der Lampe, so beginnt die Bildung von Kohlensäure und Jod, welche bei raschem Gasstrom ohne äußere Erhitzung von selbst fortschreitet, unter Wärmeerzeugung, aber ohne Erglühen. DITTE. — Schweflige Säure bildet mit erwärmtem Jodsäureanhydrid wasserfreie Schwefelsäure und Jod. DITTE. In dieser Weise ver-

läuft die Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur, aber läßt man völlig trockne schweflige Säure bei 100° auf gepulverte wasserfreie Jodsäure einwirken, so beginnt erst nach längerer Zeit die Einwirkung unter Entwicklung von etwas Joddampf. Dabei bildet sich rasch schön hellgelbes, körnig krystallisches Schwefelsäure-Jodsäureanhydrid von der Zusammensetzung $5J^2O^5,SO^3$ (mit im Mittel 72,20 Proc. J, 23,29 O, 4,58 SO^3; Rechn. 72,57 Proc. J, 22,86 O, 4,57 SO^3), welches an der Luft rasch Feuchtigkeit anzieht und sich damit, so wie auf Zusatz von Wasser oder wässrigen Alkalien unter Jodausscheidung, mit weingeistigem Kali dagegen und mit absolutem Weingeist und Aether ohne Jodausscheidung zu Jodsäure und Schwefelsäure oder jods. und schwefels. Salz zersetzt. Kämmerer (*J. pr. Chem.* 83, 72; *J. B.* 1861, 134). — Nach Ditte existirt diese Verbindung nicht. Bei Einwirkung von schwefliger Säure färbt sich zwar der noch nicht angegriffene Theil der Jodsäure citronengelb durch Aufnahme von Jod und Schwefelsäure, wird aber von selbst wieder weiß, indem das Jod krystallisirt. Bei hinlänglich langer Einwirkung findet vollständige Zersetzung zu Jod und Schwefelsäure statt. Vergl. auch Unterjod-Jodsäure (I, 2, 292). — In Vitriolöl gelöste Jodsäure wird durch schweflige Säure weder in der Kälte noch bei 100° zersetzt.

Schwefelwasserstoffgas wirkt unter starker, bisweilen bis zur Entzündung gehender Erhitzung ein, Wasser, Jodwasserstoff, Jod und Schwefel bildend. Ditte. — Salzsäuregas giebt in der Kälte unter Wärmeerzeugung Wasser und Dreifach-Chlorjod [und Chlor]. Ditte. — Ammoniakgas wirkt nicht bei gewöhnlicher Temperatur; gelinde Erwärmung leitet aber eine lebhafte, von selbst fortschreitende Zersetzung in Stickstoff, Jod und Wasser ein. $3J^2O^5 + 10NH^3 = 10N + 6J + 15H^2O$. Ditte. — Stickoxydgas wirkt auf wasserfreie Jodsäure nicht ein, auf eine Lösung derselben in Vitriolöl nicht bei gewöhnlicher Temperatur, langsam bei 100°. Kämmerer. — An Kohle, Schwefel, Harze, Zucker und feingeriebene, leicht verbrennliche Metalle tritt die wasserfreie Jodsäure in der Hitze ihren Sauerstoff unter Verpuffung ab. — Die Zersetzungen der in Wasser gelösten Säure s. bei Jodsäurehydrat.

2. Jodsäurehydrat. $HJO^3 = H.O.JO^2$.

Trioxyjodsäure, Kämmerer.

Bildung und Darstellung s. I, 2, 292 bis 295. Man erhält das Jodsäurehydrat aus der bis zur Syrupsdicke abgedampften Lösung durch Abkühlen auf 15 bis 35° als Krystallpulver, Millon, durch langsames Verdunsten, Rammelsberg, oder durch Abdampfen bei 50 bis 60°, Marignac (*Ann. min.* [5] 9, 1; *J. B.* 1856, 296), in gut ausgebildeten Krystallen.

Eigenschaften. Rhombisch. Die säulenförmigen Krystalle sind nach der Brachydiagonale ausgedehnt und Combinationen von ∞P, 0P, ½P∞̆, P∞̆, 2P∞̆. ∞P : ∞P = *119°0'; P∞̆ : 0P = *130°2'. P∞̆ : P∞̆ (über 0P) = 80°4'; ½P∞̆ : ½P∞̆ (über 0P) = 118°28'; 2P∞̆ : 2P∞̆ (über 0P) = 45°34'; ∞P : P∞̆ = 112°52'; die beobachteten Winkel weichen von den berechneten im Ganzen nur bis zu 3 Minuten ab. Rammelsberg. Schabus (*Krystallgestalten*, Wien 1855, 34; *J. B.* 1854, 310) fand ganz andere Formen. Eine rhombische Säule ∞P von 86°23' endet nach oben mit dem Brachydoma P∞̆ (74°20', oben) und dem Makrodoma ½P∞̄ (109°52', oben) oder dem Makrodoma P∞̄ (70°55', oben); daneben erscheinen die Oktaeder P und ½P, letztere aber tetraedrisch wie beim zweifach-weinsauren Kali. An P sind die Polkanten = 99°22' und 105°12', die Mittelkante = 125°7'. Bei ½P betragen die entsprechenden Winkel = 119°16', 123°18', 87°50'. Die Krystalle durch Vorwalten einer Fläche von ∞P meistens tafelartig. Sehr vollkommen spaltbar parallel P∞̆, unvollkommen parallel P∞̄. Marignac erwies durch eine Analyse, daß auch die von Schabus beobachteten Formen dem Hydrat angehören, während dieser die von Ihm untersuchte Säure als wasserfrei betrachtet hatte. — Derselbe (*Ann. min.* [5] 12, 66) erhielt später beide Formen, fand aber an den Rammelsberg'schen Formen noch ein

Oktaeder P, welches ebenfalls hemiedrisch auftritt. Er fand auf 0P Perlmutterglanz, die Krystalle spaltbar parallel 0P und ∞P. Seine Winkel weichen aber von denjenigen Rammelsberg's zum Theil bedeutend ab. ∞P : ∞P = *114°46'; 0P : 1/2P$\breve{\infty}$ = 149°3'; 0P : P$\breve{\infty}$ = 129°49'; 0P : 2P$\breve{\infty}$ = 112°38'. An dem Oktaeder betragen die Polkantenwinkel 121°6' und 79°36'; P : 0P = *114°12'.

Weiß, durchscheinend, H. Davy; durchsichtig, glasglänzend. Rammelsberg. Die durch rasches Abkühlen der concentrirten Lösung krystallisirte Säure bildet ein mattweißes, glänzendes, schweres Pulver. Millon. Spec. Gew. = 4,629 bei 0°, Ditte. Schmeckt sauer und herb. H. Davy. Röthet, in Wasser gelöst, Lackmus und entfärbt es dann, H. Davy; röthet es bleibend, ohne es zu entfärben. Connell.

			Millon.	Rammelsberg.
2 J	254	72,16		
5 O	80	22,73	22,81 bis 23,42	
H^2O	18	5,11	5,87 „ 5,17	5,35
J^2O^5,H^2O	352	100,00		
= 2H.O.JO^2 = 2 · 176				

[Ein Aequivalent Jodsäurehydrat = HO,JO^5 = 176.]

Zersetzungen. 1. Ueber Vitriolöl bleibt das Jodsäurehydrat bei einer 15° nicht übersteigenden Temperatur unverändert. Bei 170° (theilweise schon bei 130°, vergl. unten) verliert es alles Wasser und wird zu Anhydrid. Millon. — 2. Die wässrige Säure wird durch den elektrischen Strom zersetzt, indem unter Sauerstoffentwicklung sich Jod ausscheidet, Connell, Magnus, Buff; es werden dabei auf 5 At. Sauerstoff 2 At. Jod ausgeschieden, Magnus (*Pogg.* 102, 1; *J. B.* 1857, 56; *Ph. J.* 1857, 243); die Jodausscheidung ist eine secundäre Erscheinung, von Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf die Jodsäure herrührend. H. Buff (*Ann. Pharm.* 110, 257; *J. B.* 1859, 35). — 3. Kohle wirkt auf die bei gewöhnlichem Druck siedende wässrige Säure nicht ein; im geschlossenen Rohr bilden Holzkohle bei 160°, Zuckerkohle, Gaskohle, Steinkohle, Kokes bei 180°, Anthracit bei 210°, Graphit nur schwierig bei 240° Kohlensäure und Jod; Diamant wirkt selbst bei 260° nicht ein. Ditte. — Amorphes Bor wirkt bei 40°, krystallisches bei 200° ein, Jod und Borsäure bildend. Ditte. — Phosphor bildet beim Erwärmen Phosphorsäure, Jod und Phosphoroxyd [amorphen Phosphor], Bengieser; die Einwirkung findet schon in der Kälte unter bedeutender Erwärmung statt; auch amorpher Phosphor erhitzt sich stark mit concentrirter Säure. Ditte. — Phosphorige Säure giebt beim Erwärmen Jod und Phosphorsäure. H. Davy. — Die wässrige Säure giebt beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff im geschlossenen Rohr unter anfänglicher Jodausscheidung Jodwasserstoffsäure, Schlagdenhauffen (*J. Pharm.* [3] 34, 175; *J. B.* 1858, 87); sie zersetzt sich mit wenig schwefliger Säure zu Jod und Schwefelsäure, mit mehr zu Jodwasserstoff und Schwefelsäure; mit Schwefelwasserstoff zu Schwefel, Wasser und Jod, welches durch mehr Schwefelwasserstoff in Jodwasserstoff verwandelt wird; mit Jodwasserstoff in Jod und Wasser, Gay-Lussac; mit Salzsäure, wenn nur wenig Wasser vorhanden ist, in Dreifach-Chlorjod, Wasser und Chlor, Soubeiran; mit Stickoxyd, Kämmerer, salpetriger Säure, Millon, Untersalpetersäure, Gaultier de Claubry (*Ann. Chim. Phys.* 46, 221) in Jod und Salpetersäure. Die Zersetzung erfolgt nur bei Gegenwart einer hinreichenden Menge Wasser. In Salpetersäure von etwa 1,45 oder mehr Gew. gelöste Jodsäure wird durch die niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs

nicht reducirt. Millon. — Mit amorphem, langsamer auch mit krystallisirtem Silicium zersetzt sie sich bei 250° zu Kieselsäure und Jod; gepulvertes Arsen greift sie schon in der Kälte an, Arsensäure bildend, Arsen in Stücken erst bei 30° unter theilweiser Entstehung von arseniger Säure. Ditte. — Mit Eisenvitriol und Schwefelsäure giebt sie dieselbe Färbung wie Salpetersäure. Jacquelain. — Sie tritt an mehrere Metalle Sauerstoff ab. H. Davy. Die von H. Davy behauptete Oxydation des Goldes und Platins durch Jodsäure wird von Connell und Serullas bestritten. — Auch mehrere organische Verbindungen scheiden aus der wässrigen Jodsäure das Jod ab, so daß es Stärkmehl bläut; so Schwefelblausäure und ihre Salze, daher auch der menschliche Speichel, L. Thompson, Morphin, Serullas, Narkotin und Pyrogallussäure. Duflos (*Schw.* 62, 391). — Erwärmung, Einwirkung des Sonnenlichts und Zusatz von Platinschwamm befördern die Zersetzung; durch Zusatz von Blausäure wird sie bei mehreren Körpern, z. B. bei verschiedenen organischen Säuren, bei Stärke, Zucker u. A., aufgehoben. Millon. — Die Kohlenwasserstoffe wirken in der Kälte nicht auf wässrige Jodsäure; bei 220° werden sie zu Kohlensäure und Wasser oxydirt. Ditte. — Absoluter Weingeist entzieht dem Jodsäurehydrat Wasser; s. unten. Millon.

Verbindungen. a. Mit Wasser. *α. Krystallisirtes Hydrat mit 4½ At. Wasser?* Kämmerer (*Pogg.* 138, 400) betrachtet als ein besonderes Hydrat die durch Abkühlen der möglichst concentrirten wässrigen Säure auf — 17° erhaltenen Krystalle, anscheinend hexagonale Tafeln, welche bei — 15° schmelzen. Er fand darin 49,58 Proc. Jod, berechnet für $2H.O.JO^2,9H^2O$ = 49,42 Proc. Jod.

β. Wässrige Jodsäure. — Die trockne Jodsäure [das Jodsäurehydrat] zerfließt nach H. Davy an der feuchten Luft; nach Serullas ist sie luftbeständig, aber sehr leicht löslich. Sie löst sich ohne Temperaturänderung sehr leicht in Wasser zur Flüssigkeit von 2,842 spec. Gew. bei 12°,5, die bei 104° siedet. Ditte. Nach Kämmerer dagegen hat die concentrirteste wässrige Säure (das geschmolzene Hydrat *α*), welche durch Lösen von 1,874 Th. wasserfreier Säure in 1 Th. Wasser entsteht, das spec. Gew. 2,1629 bei 13° und siedet bei 100°. Diese Lösung ist zähflüssig; sie verwandelt Papier in vegetabilisches Pergament; bei — 17° erstarrt sie vollständig zu den unter *α* erwähnten Krystallen.

Gehalt der wässrigen Jodsäure an wasserfreier Jodsäure, J^2O^5.

Nach Kämmerer.

Spec. Gew. bei 14° C.	Proc. J^2O^5	Spec. Gew. bei 14° C.	Proc. J^2O^5	Spec. Gew. bei 14° C.	Proc. J^2O^5
1,0053	1	1,2773	25	1,7356	50
1,0263	5	1,3484	30	1,8689	55
1,0525	10	1,4428	35	1,9954	60
1,1223	15	1,5371	40	2,1269	65
1,2093	20	1,6315	45		

Schwefelsäure und Salpetersäure vermindern die auflösende Kraft des Wassers für Jodsäure, und bewirken deren krystallische Abscheidung aus der concentrirten Lösung. Serullas. Diese krystallischen Niederschläge hielt H. Davy für innige Verbindungen der Jodsäure mit Schwefel- oder Salpetersäure; Serullas zeigte, daß letztere Säuren dem Niederschlag blos mechanisch anhängen und durch Waschen mit Wasser und Auspressen zwischen Fließpapier fast völlig entfernt werden können; nach den unter folgenden Angaben Millon's könnten indessen die Niederschläge zum Theil Verbindungen gewesen sein. Auch Weingeist fällt aus der wässrigen Lösung einen Theil der Jodsäure. Serullas. Die wässrige Jodsäure bläut Stärkmehl oder seine Lösung in kochendem Wasser bei Zusatz von wenig

schwefliger Säure, Hydrothion, Zinnchlorür oder anderen Sauerstoff entziehenden Stoffen.

b. Mit Schwefelsäure. — α. Nahe zum Sieden erhitztes Vitriolöl löst etwa 1/5 seines Gewichts Jodsäure und setzt, wenn Erhitzung bis zur Zersetzung der Jodsäure vermieden wurde, beim Abkühlen ein weißes, perlglänzendes Pulver ab, welches man rasch auf einem porösen Ziegelstein unter eine möglichst kleine Glasglocke über Vitriolöl bringt. Zusammensetzung $2H.O.JO^2,3H^2.O^2.SO^2$; gefunden im Mittel: 45,51 Proc. H^2SO^4 und 12,83 Proc. Sauerstoffverlust beim Erhitzen; berechnet: 45,52 Proc. H^2SO^4 und 12,36 Proc. O. An feuchter Luft oder in Berührung mit Wasser zersetzt sich die Verbindung in Jodsäure und Schwefelsäure. — Aus dem Vitriolöl scheiden sich nach Absatz dieser Verbindung noch weitere Krystalle aus, die immer weniger, zuletzt etwa die Hälfte Schwefelsäure enthalten. MILLON. — β. Aus einer Lösung von Jodsäurehydrat in heißer Schwefelsäure von der dem dritten Hydrat, $H^2.O^2.SO^2$, $2H^2O$, entsprechenden Concentration scheidet sich beim Abkühlen eine Verbindung dieses Hydrats mit Jodsäurehydrat aus. Zusammensetzung $2H.O.JO^2$, $3H^2.O^2.SO^2,6H^2O$. Gefunden im Mittel: 39,02 Proc. H^2SO^4 und 10,53 Proc. Sauerstoffverlust beim Erhitzen; berechnet: 38,99 Proc. H^2SO^4 und 10,61 Proc. O. MILLON.

c. Mit wasserfreier Jodsäure (?). — Nach MILLON verliert das Jodsäurehydrat beim Erhitzen auf 130°, bei sehr langem Erwärmen auf 30 bis 40° in trockner Luft, bei Zusatz von Schwefelsäure zu der Lösung in Wasser oder wässrigem Weingeist, sofern nicht die Concentration der in b β angewandten Schwefelsäure erreicht wird, oder durch Behandeln mit absolutem Weingeist 2/3 der Wassermenge, die beim Erhitzen auf 170° fortgeht; mit gleichem Wassergehalt scheidet sich die Jodsäure bei der Darstellung 1 aus der Salpetersäure ab, in welcher Concentration dieselbe auch angewandt sei. MILLON betrachtet dieselbe als eine bestimmte Verbindung, welcher demnach die Formel $H.O.JO^2,J^2O^5$ zukommen würde. Gefundener Wassergehalt = 1,73 bis 1,80, berechneter = 1,76 Proc. — Nach DITTE existiren keine Verbindungen, sondern nur Gemische von Anhydrid und Hydrat, da die als Hydrate mit geringerem Wassergehalt betrachteten Körpern dieselbe Tension des Wasserdampfes zeigen, wie das Jodsäurehydrat.

d. Mit den salzfähigen Basen vereinigt sich die Jodsäure zu den *jodsauren Salzen, Jodaten.* Man erhält dieselben außer in den I, 2, 292 unter 3, 4, 5, 7, 8 und 10 und I, 2, 294 unter 5 angegebenen Weisen durch directe Vereinigung der Jodsäure mit Basen; durch Zusammenbringen von Unterjodsäure mit wässrigen Alkalien; durch Einwirkung von wässriger Jodsäure auf Metalle, wobei der Wasserstoff der Jodsäure durch letztere vertreten, zugleich aber auch ein Theil der Jodsäure [wohl durch den freiwerdenden Wasserstoff] reducirt wird; durch Erhitzen von überjods. Salzen. — Die Salze sind meistens krystallisirbar.

Die Jodsäure ist einbasisch, bildet aber mit den Alkalien auch saure Salze. Man kann diese entweder als molekulare Verbindungen von jods. Salz und Säurehydrat auffassen, dann erhalten die *zweifach-jodsauren Salze* die Formel $M.O.JO^2,H.O.JO^2$, die *dreifach-jodsauren Salze* die Formel $M.O.JO^2,2H.O.JO^2$ (nach MILLON und MARIGNAC krystallisiren die Kalisalze stets mit dem diesen Formeln entsprechenden Wassergehalte und verlieren denselben erst bei 130 bis 150°), oder man betrachtet sie als Salze besonderer Jodsäuren, entstanden durch Eintritt der Gruppe $O.JO^2$ an Stelle von 1/2 At. Sauerstoff. Hiernach wäre das zweifach-jods. Kali, $K^2.O^2.J^4O^9$, $= K.O.JO.O.JO.O.K$ (mit $JO^2.O$, $O.JO^2$ bzw. $JO^2.O$ darübergestellt); das dreifach-jods. Kali, $K.O.J^3O^7$, $= K.O.JO.O.JO^2$. BLOMSTRAND (*Briefl. Mitth.*)

In der Hitze verlieren die jods. Salze entweder allen Sauerstoff und werden zu Jodmetall (Kali), oder sie verlieren ihr Jod und 5/6 ihres Sauerstoffs und hinterlassen Oxyd, oder endlich, sie verlieren einen Theil des Jods und des Sauerstoffs und hinterlassen ein Gemenge von Jodmetall und Oxyd (Natron) oder werden in gesättigt-überjods. Salz verwandelt (Baryt). — RAMMELSBERG (*Pogg.* 137, 305) hält es für wahrscheinlicher, daß der bei mäßigem Glühen von jods. Natron bleibende Rückstand von der empirischen Zusammensetzung $Na^8J^6O^3$ [wohl noch unzersetztes jods. Natron haltend; $3Na^8J^6O^3 = 2Na.O.JO^2 + 3Na^2O + 16NaJ$], welcher auf Zusatz von Säuren Jod ausscheidet, aus Jodnatrium und dem unbekannten Hyperoxyd Na^2O^3 bestehe. Den Glührückstand des jods. Baryts, welchen Er früher (*Pogg.* 44, 577) für gesättigt-orthohyperjods. Baryt [fünftel-überjods. nach RAMMELSBERG], $Ba^5.O^{10}.(JO)^2$, hielt, betrachtet Er jetzt als $BaJ^2 + 4BaO^2$, als ein Gemenge von Jodbarium mit dem für sich nicht bekannten Hyperoxyd BaO^2, welches sich erst in Berührung mit Wasser oder verdünnter Salpetersäure in überjods. Salz umsetze. — Einige jods. Salze verpuffen mit brennbaren Körpern beim Erhitzen, z. B. auf glühenden Kohlen, zum Theil auch schon beim Schlag, indem der lose gebundene Sauerstoff der Jodsäure, meistens unter Abscheidung von Metall, unter Feuerentwicklung an den brennbaren Körper tritt; doch ist die Verpuffung viel schwächer als bei den chlors. und salpeters. Salzen; das jods. Ammoniak verpufft schon beim Erhitzen für sich. In wässriger Lösung zersetzen sie sich mit schwefliger Säure zu schwefels. Salz, freier Schwefelsäure und Jod, GAY-LUSSAC; mit Schwefelwasserstoff zu schwefels. Salz, Jodwasserstoff, Wasser und Schwefel, H. ROSE; mit Jodwasserstoffsäure zu Jodmetall, Jod und Wasser; mit einem gelösten Jodmetall, wenn die Oxyde der beiden Metalle schwache Basen bilden, zu Metalloxyd und Jod (z. B. $Zn.O^2.(JO^2)^2 + 5ZnJ^2 = 6ZnO + 12J$). GAY-LUSSAC. Beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff im zugeschmolzenen Rohr werden die wässrigen jods. Alkalien zu Jodmetall reducirt. SCHLAGDENHAUFFEN. Salzsäure zersetzt die jods. Salze zu Wasser, Chlormetall, Dreifach-Chlorjod und freiem Chlor, und das erzeugte Chlormetall vereinigt sich häufig mit dem Dreifach-Chlorjod. $K.O.JO^2 + 6HCl = 3H^2O + KCl,JCl^3 + 2Cl$. FILHOL. Arsenige Säure in der Wärme und Zinnchlorür scheiden aus den wässrigen Lösungen der jods. Salze Jod ab. SIMON. Wässrige jods. Alkalien werden beim Erhitzen mit Brom- oder Chlorsilber und überschüssigem Ammoniak auf 110 bis 160° unter theilweiser Bildung von Brom- oder Chlorsäure zersetzt. Freie wässrige Jodsäure wirkt nicht auf Bromsilber ein. KÄMMERER. Verdünnte Schwefelsäure scheidet in der Siedhitze die Jodsäure aus ihnen ab. GAY-LUSSAC. Erhitzte Salpetersäure entzieht ihnen zwar anfangs die Basis ganz oder theilweise, wenn aber das Gemisch zur Trockne abgedampft und stärker erhitzt wird, treibt die Jodsäure die Salpetersäure wieder aus. PENNY (*Ann. Pharm.* 37, 203). Mit concentrirter Salzsäure und Quecksilber, oder mit Vitriolöl und gepulvertem Hammerschlag erwärmt, bläuen sie durch das freiwerdende Jod Stärkmehlkleister. WACKENRODER (*N. Br. Arch.* 24, 148). — Die meisten jods. Salze sind wenig oder nicht in Wasser löslich; nur das einfachjods. Ammoniak, Kali und Natron leicht; die Lösung dieser Salze giebt mit concentrirteren Lösungen der Strontian- und Kalksalze und mit verdünnteren der Baryt-, Bleioxyd- und Silberoxydsalze einen weißen krystallisch-körnigen Niederschlag. Der Silberniederschlag löst sich leicht in Ammoniak, GAY-LUSSAC, sehr wenig in Salpetersäure. BENGIESSER.

Die jods. Alkalien bilden mit Jod-, Brom- oder Chlormetallen, das jods. Kali auch mit halbgesättigtem schwefels. (zweifach-schwefels.) Kali, das zweifach-jods. Kali mit Chlorkalium und mit halbgesättigtem schwefels. Kali krystallische Verbindungen. — Beim Uebergießen eines Gemenges von jods. Kali und Chlor-, Brom-, Jodblei mit wässrigem Ammoniak entstehen eigenthümliche, durch Säuren schwierig, durch kohlens., oxals., schwefels. Alkalien gar nicht zersetzbare Verbindungen von jodsaurem Blei mit Chlor-, Brom-, Jodblei und Bleioxyd. KÄMMERER.

e. Die Jodsäure löst sich nach SERULLAS ein wenig in Weingeist; nach MILLON löst absoluter Weingeist dieselbe nicht; aber Weingeist von 87 Proc. löst das Hydrat wie die wasserfreie Säure ziemlich reichlich, fast zur Hälfte seines Gewichts, nicht aber, oder nur spurenweise, das Drittelhydrat (I, 2, 299). — Die Jodsäure ist unlöslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und in Kohlenwasserstoffen. DITTE.

H. *Ueberjodsäure.* $H^5JO^6 = H^5.O^5.JO$.

Tetroxyjodsäure, KÄMMERER.

Das Anhydrid der Ueberjodsäure ist nicht bekannt. Nach BENGIESER soll es zwar durch Erhitzen des Hydrats auf 160° erhalten werden; aber nach LANGLOIS und RAMMELSBERG verliert es mit dem Wasser auch Sauerstoff und wird zu Jodsäureanhydrid.

Bildung. 1. Durch Einwirkung von Chlor auf ein mäßig erwärmtes Gemisch von jods. Alkali und Alkalilauge. $Na.O.JO^2 + 3NaH.O + 2Cl = Na^2H^3.O^5.JO + 2NaCl$. MAGNUS u. AMMERMÜLLER. — Bei Einwirkung von Chlor auf jods. Natron und Aetznatron bildet sich, wenigstens bei Anwendung größerer Mengen, nahezu die nach der Gleichung zu erwartende Menge zweifünftel-gesättigtes überjods. Salz; bei der Einwirkung auf Kalisalz und Kali, wobei sich metahyperjods. Salz (I, 2, 304) bildet, entsteht immer auch zugleich chlors. Kali, wahrscheinlich nach der Gleichung $6K.O.JO^2 + 18K.O.H + 18Cl = 6K.O.JO^3 + K.O.ClO^2 + 17KCl + 9H^2O$; doch erhält man, auch bei Anwendung von 3 At. Aetzkali auf 1 At. jods. Kali, nicht ganz $^2/_3$, bei Anwendung von 2 At. Aetzkali (nach der Gleichung $K.O.JO^2 + 2K.O.H + 2Cl = K.O.JO^3 + 2KCl + H^2O$) weniger als die Hälfte der durch diese Gleichungen angegebenen Mengen. Auch bei der Einwirkung von Chlor auf jods. Kali allein entsteht etwas überjods. Kali, jedoch nur in sehr geringer Menge. PHILIPP (*Pogg.* 137, 319). — 2. Beim Glühen von jods. Baryt, Strontian oder Kalk, $5Ba.O^2.(JO^2)^2 = Ba^5.O^{10}.(JO)^2 + 8J + 18O$; vergl. I, 2, 300. RAMMELSBERG. — 3. Beim schwachen Glühen eines Gemenges von Jodbarium und Bariumhyperoxyd, oder bei anfangs mäßigem, dann stärkerem Erhitzen eines Gemenges von Jod mit Bariumhyperoxyd. RAMMELSBERG. Die Einwirkung erfolgt wahrscheinlich im Wesentlichen nach den Gleichungen: $BaJ^2 + 8BaO^2 = Ba^5.O^{10}.(JO)^2 + 4BaO$ und $6BaO^2 + 4J = Ba^5.O^{10}.(JO)^2 + BaJ^2$; doch bildet sich auch im letzteren Falle zugleich Baryt; RAMMELSBERG nimmt an, daß die Bildung des überjods. Salzes nicht schon beim Erhitzen, sondern erst bei der Einwirkung des Wassers auf die Salzmasse erfolge. — 4. Bei Zersetzung der wässrigen Ueberchlorsäure durch Jod. $H.O.ClO^3 + J + 2H^2O = H^5.O^5.JO + Cl$. Die Zersetzung findet um so leichter statt, je concentrirter die Ueberchlorsäure ist; bei einem Schwefelsäuregehalt derselben findet beim Erwärmen, welches zur Vollendung der Einwirkung nothwendig ist, Zersetzung der Ueberjodsäure in Jodsäure und Sauerstoff statt. KÄMMERER (*Pogg.* 138, 406 u. 410). — 5. Bei Einwirkung von Dreifach-Chlorjod auf in siedendem Wasser vertheiltes überschüssiges Silberoxyd. PHILIPP (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 4).

Darstellung. 1. Man zersetzt überjods. Silberoxyd durch Chlor oder Brom und dampft die vom Niederschlage abgegossene Flüssigkeit zuerst auf dem Wasserbade ein, dann im leeren Raume zur Trockne. Bei Anwen-

dung von Chlor kann etwas unterchlorige Säure und Chlorsäure, oder nach dem Abdampfen Ueberchlorsäure, beigemengt sein; bei Anwendung von Brom erhält man völlig reine Ueberjodsäure, da die Bromsäure sich beim Abdampfen völlig zersetzt, ohne einen Rückstand zu lassen. KÄMMERER. — 2. Man fällt eine Auflösung von überjods. Natron in kalter verdünnter Salpetersäure durch salpeters. Silberoxyd, löst den gelben Niederschlag, welcher zweidrittel-gesättigtes mesohyperjods. Silberoxyd ist, in heißer verdünnter Salpetersäure, und dampft die Lösung in der Wärme weit ab, worauf metahyperjods. Silberoxyd krystallisirt. Nach Entfernung der Mutterlauge, welche salpeters. Silberoxyd hält, behandelt man das metahyperjods. Silberoxyd mit kaltem Wasser, welches die Hälfte der Säure entzieht, filtrirt und dampft ab. MAGNUS u. AMMERMÜLLER. — 3. Man löst das Natronsalz in der möglichst kleinen Menge gelinde erwärmter verdünnter Salpetersäure, schlägt aus der Lösung durch salpeters. Bleioxyd überjods. Bleioxyd nieder und zersetzt den gewaschenen und in Wasser vertheilten Niederschlag durch Digestion mit einer nicht ganz hinreichenden Menge von Schwefelsäure. Ueberschuß an Schwefelsäure bleibt der Ueberjodsäure beigemischt und hindert ihr Krystallisiren; Ueberschuß des überjods. Bleioxyds schadet nicht und theilt der Flüssigkeit kein Blei mit. Man gießt die Flüssigkeit vom schwefels. Bleioxyd blos ab, weil das Filtrirpapier einen Theil der Säure zu Jodsäure reduciren könnte. Die Auflösung, bei gelinder Wärme abgedampft, liefert krystallisirte Ueberjodsäure BENGIESER. — Die Zersetzung gelingt vollständig nur bei ganz frisch gefälltem und rasch ausgewaschenem Salze; das trockne Salz wird nur unvollständig und bei Ueberschuß von Schwefelsäure unter Bildung von etwas Jodsäure zersetzt. LAUTSCH (*J. pr. Chem.* 100, 65; *J. B.* 1867, 162). — Man erhält nach dieser Methode, selbst bei Vermeidung von Temperaturen über 100°, immer jodsäurehaltige Säure. LANGLOIS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 34, 257; *J. B.* 1852, 345).

Eigenschaften. Monoklinisch? Die Krystalle bestehen aus ∞P und vorherrschendem ∞P$\bar{\infty}$, und endigen nach oben mit −P, haben also ganz den Habitus der gewöhnlichen Gypskrystalle. Die Klinodiagonale verbindet die stumpfen Kanten des Prismas. ∞P : ∞P = 154°; ∞P : ∞P$\bar{\infty}$ = 100—104°; −P : −P = 118−120°; −P : ∞P$\bar{\infty}$ = 118—122°; ∞P : −P = 114—115°. — Farblos, durchsichtig. — Schmilzt bei 133° RAMMELSBERG, bei 130° BENGIESER, LANGLOIS, beim Erkalten krystallisch erstarrend.

			RAMMELSBERG.
J	127	55,70	56,47
5 H	5	2,18	
6 O	96	42,11	
$H^5.O^6.JO$	228	100,00	

[Ein Aequivalent Ueberjodsäurehydrat $5HO,JO^7$ = 228].

Zersetzungen. Verliert über Vitriolöl oder beim Erhitzen auf 100° nicht an Gewicht und behält ihre Durchsichtigkeit. RAMMELSBERG. Die Angabe von LAUTSCH, daß sie an der Luft verwittere, und zwar rascher als über Vitriolöl, ist nach RAMMELSBERG unrichtig: im Gegentheil zerfließt sie nach BENGIESER und RAMMELSBERG an feuchter Luft. — Schon bei 133° verliert sie fast gleichzeitig Wasser und Sauerstoff und verwandelt sich allmählich in wasserfreie Jodsäure; bei 138 bis 140° ist die Zersetzung vollständig. Die Angaben BENGIESER's, daß die Säure bei 130° ohne Wasserverlust schmelze, bei 160° Wasser verliere und sich in Ueberjodsäureanhydrid verwandle und erst bei 190° zu Jodsäure werde, so wie die von LANGLOIS und LAUTSCH, daß sie erst bei 200 bis 210° unter Verlust von (26,74 Proc.) Wasser und Sauerstoff sich in Jodsäure umwandle, sind unrichtig. RAMMELSBERG. — Die wässrige Lösung der Säure färbt sich beim Stehen schwach gelb und riecht stark nach Ozon; beim Kochen derselben

wird kein Ozon entwickelt. RAMMELSBERG. — Durch schweflige Säure und durch Schwefelwasserstoff wird sie augenblicklich zersetzt. LANGLOIS. Auch Vitriolöl bewirkt Zersetzung. LAUTSCH. LANGLOIS. — Mit Jodwasserstoff oder Jodkalium scheidet sie Jod aus. RAMMELSBERG. — Mit Salzsäure zersetzt sie sich zu Chlor, Wasser und Jodsäure. $H^5JO^6 + 2HCl = H.O.JO^2 + 3H^2O + 2Cl$. MAGNUS u. AMMERMÜLLER. Bei Gegenwart von wenig Wasser wird auch die Jodsäure weiter zersetzt; s. I, 2, 297. — Die wässrige Lösung der Säure hält das Kochen ohne Zersetzung aus. Sie oxydirt in der Wärme den Phosphor zu Phosphorsäure; sie giebt mit Zink Zinkoxyd und Jod, mit Eisen Eisenoxydoxydul und Jod, mit Kupfer jods. Kupferoxyd, und mit Quecksilber Quecksilberoxydul und Jod. BENGIESER. — Mit Eisenoxydul bildet die wässrige Ueberjodsäure jods. Eisenoxyd, mit Manganoxydul Manganhyperoxydhydrat und jods. Manganoxydul. RAMMELSBERG. — Sie oxydirt Wismuthoxyd zu Hyperoxyd. KÄMMERER. — Essigsäure oder Ameisensäure und langsamer Oxalsäure oder Weinsäure scheiden aus der Lösung beim Kochen Jod, unter Bildung von Wasser und Kohlensäure; Weingeist und Aether wirken nicht zersetzend. BENGIESER. — Fast alle organischen Substanzen zersetzen sie rasch, Weingeist und Aether langsam; auch einige Alkaloide (Morphin, Cinchonin) bewirken schon bei gewöhnlicher Temperatur Zersetzung; andere (Chinin, Strychnin, Brucin, Veratrin) gehen Verbindungen ein. Sie fällt Gerbsäurelösung (was Jodsäure nicht thut) unter theilweiser Oxydation; Gallussäure wird nicht gefällt, aber ebenfalls gefärbt. LANGLOIS.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — Die Säure löst sich leicht in Wasser und zerfließt schnell in feuchter Luft. BENGIESER. RAMMELSBERG.

b. Mit Salzbasen. — *Ueberjodsaure Salze*, *Hyperjodate*, *Perjodate*. Die Ueberjodsäure ist in ihren Salzen entweder als Orthohyperjodsäure, $H^5.O^5.JO$, fünfbasisch, oder als Mesohyperjodsäure, $H^3.O^3.JO^2$, dreibasisch, oder als Metahyperjodsäure, $H.O.JO^3$, einbasisch. Es entstehen ferner durch Vereinigung von n Molekülen Säure unter Austritt von n—1 Molekülen Wasser verschiedene condensirte Säuren. Die bis jetzt dargestellten Salze lassen sich mit mehr oder weniger Sicherheit hiernach in folgende Reihen bringen:

1. Salze der *Orthohyperjodsäure*, $H^5.O^5.JO$. Wahrscheinlich existiren 5 verschiedene Arten von orthohyperjods. Salzen, je nachdem 1, 2, 3, 4 oder alle 5 Wasserstoffatome durch Metall vertreten sind; doch läßt sich, obgleich mehrere der entsprechend zusammengesetzten Salze erst weit über 100° Wasser verlieren, zur Zeit nicht entscheiden, ob sie krystallwasserhaltige Salze anderer Ueberjodsäuren sind, oder orthohyperjods. Salze mit nicht durch Metall vertretenen Wasserstoffatomen. Nach letzterer Auffassung würden vorkommen: a. Gesättigt-orthohyperjods. Salze, $M^5.O^5.JO$, *Fünftel-Perjodate*, RAMMELSBERG [$Na^5.O^5.JO$, RAMMELSBERG]; — b. Vierfünftel-gesättigte Salze, $M^4H.O^5.JO$ [$Cu^4H^2.O^{10}.(JO)^2$, LANGLOIS, LAUTSCH]; — c. Dreifünftel-gesättigte Salze, $M^3H^2.O^5.JO$ [$Pb^3H^4.O^{10}.(JO)^2$, LANGLOIS, LAUTSCH]; — d. Zweifünftel-gesättigte Salze, $M^2H^3.O^5.JO$ [$Na^2H^3.O^5.JO$, LAUTSCH]; — e. Fünftel-gesättigte Salze, $MH^4.O^5.JO$ [$NaH^4.O^5.JO$, LANGLOIS, LAUTSCH].

2. Salze der *Mesohyperjodsäure*, $H^3.O^3.JO^2$ (= $H^5.O^5.JO - H^2O$, also erstes Anhydrid der Ueberjodsäure). Auch hier existiren vielleicht drei verschiedene Reihen: a. Gesättigt-mesohyperjods. Salze, $M^3.O^3.JO^2$; *Drittel-Perjodate*, RAMMELSBERG [$Ag^3.O^3.JO^2$, FERNLUNDS]; — b. Zweidrittel-gesättigte Salze, $M^2H.O^3.JO^2$ [$Ag^2H.O^3.JO^2$, MAGNUS u. AMMERMÜLLER, RAMMELSBERG, FERNLUNDS]; — c. Drittel-gesättigte Salze, $MH^2.O^3.JO^2$ [$AgH^2.O^3.JO^2$, FERNLUNDS].

3. Salze der *Metahyperjodsäure*, $H.O.JO^3$ (= $H^5.O^5.JO - 2H^2O$, also zweites Anhydrid der Ueberjodsäure); *normale Perjodate*, RAMMELSBERG [$K.O.JO^3$, MAGNUS u. AMMERMÜLLER].

4. Salze der *Dihyperjodsäure*, $H^4.O^4.JO.O.JO.O^4.H^4 = H^8.O^8.J^2O^3$. *Viertel-Perjodate*, RAMMELSBERG [$Hg^4.O^8.J^2O^3$, RAMMELSBERG, LAUTSCH].

5. Salze der *Dimesohyperjodsäure*, $H^2.O^2.JO^2.O.JO^2.O^2.H^2 = H^4.O^4.J^2O^5$ (= $H^8.O^8.J^2O^3 - 2H^2O$, also zweites Anhydrid der Dihyperjodsäure); *Halb-Perjodate*, RAMMELSBERG [$K^4.O^4.J^2O^5$, MAGNUS u. AMMERMÜLLER].

6. Salze der *Dimesodihyperjodsäure*, $H^4.O^4.JO.O.JO^2(O.H).O.JO^2(O.H).O.JO.O^4.H^4 = H^{10}.O^{10}.J^4O^9$ (= Tetrahyperjodsäure $H^{14}.O^{14}.J^4O^7 - 2H^2O$, also zweites Anhydrid der Tetrahyperjodsäure); *Zweifünftel-Perjodate*, RAMMELSBERG [$Ag^{10}.O^{10}.J^4O^9$, LAUTSCH].

Von den bis hierher angeführten 6 Säuren sind wasserfreie Salze bekannt. Außerdem sind noch überjods. Salze dargestellt, die vielleicht den folgenden 4 condensirten Säuren angehören, die aber, da sie nur in wasserhaltigem Zustande erhalten wurden, eben so wohl unvollständig gesättigte Salze einiger der obigen, mit mehr Sicherheit bekannten Säuren sein können.

7. Salze der *Trimesohyperjodsäure*, $H^2.O^2.JO^2.O.JO^2(O.H).O.JO^2.O^2.H^2 = H^5.O^5.J^3O^8$ (= Trihyperjodsäure $H^5.O^5.J^3O^{11} - 3H^2O$, also drittes Anhydrid der Trihyperjodsäure); *Dreifünftel-Perjodate*, RAMMELSBERG [$Ba^5.O^{10}.(J^3O^8)^2,5H^2O$, RAMMELSBERG].

8. Salze der *Tetrahyperjodsäure*, $H^4.O^4.JO.O.JO.3(O.H).O.JO.3(O.H).O.JO.O^4.H^4 = H^{14}.O^{14}.J^4O^7$ [$Co^7.O^{14}.J^4O^7,18H^2O$, LAUTSCH; die Existenz dieses Salzes wird von RAMMELSBERG bezweifelt].

9. Salze der *Dimesotetrahyperjodsäure*, $H.4\left[\begin{matrix}3(O.H)\\O.JO\end{matrix}\right].2\left(\begin{matrix}O.H\\O.JO^2\end{matrix}\right).O.H = H^{16}.O^{16}.J^6O^{13}$ (= Hexahyperjodsäure $H^{20}.O^{20}.J^6O^{10} - 2H^2O$, also zweites Anhydrid der Hexahyperjodsäure); *Dreiachtel-Perjodate*, RAMMELSBERG [$Ba^8.O^{16}.J^6O^{13},20H^2O$, RAMMELSBERG].

10. Salze der *Hexamesodihyperjodsäure*, $H.2\left[\begin{matrix}3(O.H)\\O.JO\end{matrix}\right].6\left(\begin{matrix}O.H\\O.JO^2\end{matrix}\right).O.H = H^{14}.O^{14}.J^8O^{21}$ (= Octohyperjodsäure $H^{26}.O^{26}.J^8O^{15} - 6H^2O$, also sechstes Anhydrid der Octohyperjodsäure); *Viersiebentel-Perjodate*, RAMMELSBERG [$Ni^7.O^{14}.J^8O^{21},49H^2O$, RAMMELSBERG].

Endlich hat RAMMELSBERG noch ein Eisenoxyd-Sechstel-Perjodat, $Fe^4J^2O^{13},21H^2O$, dargestellt, welches wohl als eine Verbindung von Eisenoxydhydrat mit überjods. Eisenoxyd und Wasser zu betrachten ist.

LANGLOIS und LAUTSCH betrachten die Ueberjodsäure als ausschließlich fünfbasisch, FERNLUNDS (*Oefvers. Akad. Förh.* 23, Nr. 7 u. 8; *J. B.* 1867, 165) als dreibasisch; RAMMELSBERG sieht nur die metahyperjods., dimesohyperjods., dihyperjods. und orthohyperjods. Salze als selbstständige Sättigungsstufen der Ueberjodsäure, die übrigen Salze als intermediäre Verbindungen an. BLOMSTRAND (*Chemie der Jetztzeit*. Heidelberg 1869, 166; *Deutsche Ges. Ber.* 3, 317) und KÄMMERER geben im Wesentlichen die obige Entwicklung.

Kein Salz der Ueberjodsäure hat neutrale Reaction. RAMMELSBERG. — Beim Erhitzen verlieren die meisten überjods. Salze zunächst bei etwa 300°, zum Theil in noch weit niedrigerer Temperatur, Sauerstoff und verwandeln sich in jods. Salz; in stärkerer Hitze werden sie unter Verlust von Jod und Sauerstoff weiter zersetzt, und zwar um so leichter, je weniger Metall sie im Verhältniß zur Säure enthalten und je schwächer basische Eigenschaften dasselbe besitzt; die metahyperjods. Salze zersetzen sich zum Theil mit explosionsartiger Heftigkeit; die orthohyperjods. Salze der stärkeren Basen können dagegen Glühhitze ertragen und bilden sich zum Theil durch Glühen anderer überjods. Salze derselben Basen, insbesondere des dimesohyperjods. Lithions, Baryts, Strontians und Kalks. Auch das dimesohyperjods. Natron

hinterläßt einen Glührückstand, der neben Jodnatrium orthohyperjods. Natron enthält und erst in sehr hoher Temperatur sich in Jodnatrium und Natron verwandelt. MAGNUS u. AMMERMÜLLER und LAUTSCH hielten denselben für ein Gemenge von Jodnatrium und jodigs. Natron; aber RAMMELSBERG zeigte, daß nach dem Ausziehen des Jodnatriums mit Weingeist der Rückstand sich in Wasser zu überjods. Natron löse, hält es aber für wahrscheinlicher, daß letzteres sich erst durch Einwirkung des Wassers bilde; vergl. I, 2, 300 u. 301. Das metahyperjods. Natron und die überjods. Kalisalze geben beim Glühen kein orthohyperjods. Salz. RAMMELSBERG. Die überjods. Salze der anderen Metalle hinterlassen beim Glühen ein Gemisch von Jodmetall und Oxyd oder Metall. — Wässriges metahyperjods. Natron entwickelt beim Stehen Ozon. RAMMELSBERG. Die wässrigen überjods. Alkalien scheiden aus Jodkaliumlösung Jod aus, H. ROSE (*Traité compl. de chim. anal.* 1, 623); nicht nur die sauer reagirenden metahyperjods., sondern in geringerem Grade auch die dimesohyperjods. Alkalien haben diese Wirkung. RAMMELSBERG. Gegen Eisen- und Manganoxydulsalze verhalten sich die wässrigen überjods. Alkalien wie die Säure selbst. RAMMELSBERG. Schwefelwasserstoff, schweflige Säure u. s. w. wirken auf sie wie auf die Säure.

Die meisten Salze lösen sich schwierig oder nicht in Wasser. Die Auflösung des metahyperjods. Natrons fällt aus Baryt-, Kalk-, Blei- und Silbersalzen dimesohyperjods. Salze, während die Flüssigkeit sauer wird; der Silberniederschlag ist hellgelb und färbt sich, mit Wasser erwärmt, schwarzroth. In verdünnter Salpetersäure sind alle überjods. Salze ziemlich leicht löslich. BENGIESER.

c. Die Säure löst sich ziemlich leicht in Weingeist und Aether, BENGIESER; sie löst sich ziemlich leicht in Weingeist, weniger in Aether, LAUTSCH, wenig in Weingeist, noch weniger in Aether. LANGLOIS.

Jod und Wasserstoff.

Jodwasserstoffsäure. HJ.

Hydriodsäure.

Bildung. 1. Wenn man Wasserstoffgas mit Joddämpfen durch eine glühende Porzellanröhre streichen läßt. GAY-LUSSAC. — Platinschwamm befördert die Bildung; nach BLUNDELL (*Pogg.* 2, 216) bewirkt er sie schon bei gewöhnlicher Temperatur, nach CORENWINDER (*Ann. Chim. Phys.* [3] 34, 77; *J. B.* 1852, 321) bei 300 bis 400° oder, wenn er das Jod zuvor absorbirt hat, schon bei mäßigem Erwärmen. — Die Verbindung ist nur eine theilweise; da der Platinschwamm auf Jodwasserstoff zersetzend wirkt, so bleibt so viel des Gasgemenges unverbunden, wie unter gleichen Verhältnissen aus Jodwasserstoff ausgeschieden würde. Auch Glas bildet bei 440° Jodwasserstoff, wenig bei gewöhnlichem, mehr bei verstärktem Druck in geschlossenen Röhren. Vorwalten des Jods befördert immer die Bildung. HAUTEFEUILLE (*Bull. soc. chim.* [2] 7, 198; *J. B.* 1867, 171). — 2. Das Jod bildet im Sonnenlichte mit Wasser eine sehr geringe Menge Jodwasserstoff (I, 2, 288). In der Glühhitze zersetzt es das Wasser nicht oder erzeugt damit höchstens eine Spur Jodsäure [?] und Jodwasserstoff. GAY-LUSSAC. Verdünntes Wasserstoffhyperoxyd bildet mit Jod unter Sauerstoffentwicklung Jodwasserstoff, während concentrirtes aus Jodwasserstoff Jod abscheidet. SCHÖNBEIN (*J. pr. Chem.* 84, 385; *J. B.* 1861, 132). — 3. Das Jod entzieht vielen Verbindungen den Wasserstoff, namentlich dem Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff [bei Gegenwart von Wasser], dem Ammoniak und vielen organischen Verbindungen. GAULTIER. COLIN. — Schwefelwasserstoffgas wird bei Ausschluß von Wasser

weder durch gasförmiges, noch durch festes Jod, noch durch dessen Lösung in Schwefelkohlenstoff zersetzt. Bei der Zersetzung von 1 At. Schwefelwasserstoff (in Grammen ausgedrückt = 34 Gr.) werden 5480 Wärmeeinheiten, bei der Bildung von 2 At. Jodwasserstoff 7200 Wärmeeinheiten absorbirt; die Zersetzung kann daher bei gewöhnlicher Temperatur nur in Gegenwart von Wasser vor sich gehen, welches durch die bei der Absorption von 2 At. (256 Gr.) Jodwasserstoff stattfindende Entwicklung von 37800 Wärmeeinheiten dieselbe ermöglicht. Da die Absorptionswärme mit der steigenden Concentration der entstehenden wässrigen Jodwasserstoffsäure abnimmt, so tritt ein Punct ein, wo Wärmebindung und Wärmeentwicklung sich das Gleichgewicht halten und wo daher keine fernere Bildung von Jodwasserstoff stattfindet; bei Temperaturen von 10 bis 15° ist dies der Fall, wenn das spec. Gew. der Lösung = 1,56 ist. NAUMANN (*Deutsche Ges. Ber.* 2, 177; *Ann. Pharm.* 151, 145). Dieselbe Erklärung des Vorganges mit etwas abweichenden Zahlen (Zersetzungswärme von HJ = 4430 Wärmeeinheiten; Bildungswärme von H^2S = 4820 oder 4950 Wärmeeinheiten) giebt HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* 68, 1554). — Nach ERLENMEYER (*Zeitschr. Chem.* 1862, 43; *J. B.* 1862, 406) hört die Bildung von Jodwasserstoff schon auf, wenn die Flüssigkeit das spec. Gew. 1,3 erreicht hat. — 4. Bei Gegenwart vieler leicht Sauerstoff aufnehmender Körper zersetzt das Jod unter Oxydation derselben das Wasser und bildet Jodwasserstoff. Wasser und Jod bilden so Jodwasserstoff: mit Phosphor, GAY-LUSSAC, mit unterphosphoriger Säure, DULONG, neben phosphoriger Säure; mit schwefliger Säure, wobei jedoch nur bei Gegenwart von viel Wasser die Umsetzung vollständig erfolgt, SOUBEIRAN; mit schwefligs. Salzen neben schwefels. Salzen; mit arseniger Säure neben Arsensäure; mit Zinnoxydulsalzen neben Zinnoxydsalzen. — 5. Durch Zersetzung von Jodmetallen mit Säuren.

Darstellung. 1. *In Gasgestalt.* a. Man fügt zu amorphem Phosphor, der in einer tubulirten Retorte mit Wasser bedeckt ist, Jod und erwärmt gelinde. PERSONNE (*Compt. rend.* 52, 468; *J. B.* 1861, 137). — Man wendet am besten 1 Th. amorphen Phosphor, 20 Th. Jod und 15 Th. Wasser an; setzt das Jod allmählich unter Abkühlung der Retorte mit kaltem Wasser hinzu und erwärmt dann gelinde, so daß eine regelmäßige Gasentwicklung stattfindet. Es ist zweckmäßig, 5 At. Jod auf 1 At. Phosphor anzuwenden, da bei weniger Jod die nach der Gleichung $P + 3J + 3H^2O = PH^3O^3 + 3HJ$ zuerst gebildete phosphorige Säure durch den Einfluß der Wärme sich zu Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff zersetzt, der mit Jodwasserstoff Krystalle von Jodphosphonium bildet, welche den Retortenhals verstopfen und Explosion herbeiführen können. [Wenn bei niederer Temperatur gearbeitet wird, so ist nach DEBRAY und FRIEDEL (*Deutsche Ges. Ber.* 2, 37) diese Gefahr nicht vorhanden.] Bei überschüssigem Jod bildet sich dagegen nur Phosphorsäure. $P + 5J + 4H^2O = PH^3O^4 + 5HJ$. Zur Vermeidung von Unfällen ist es gut, nicht über freiem Feuer, sondern auf einem Sandbade zu erhitzen. VIGIER (*Bull. soc. chim.* [2] 11, 125). — b. Man befeuchtet 1 Th. gewöhnlichen Phosphor und 9 Th. Jod mit wenig Wasser oder wässriger Jodwasserstoffsäure, oder bedeckt sie mit feuchtem Glaspulver und erwärmt. GAY-LUSSAC. Gegen Ende des Erhitzens kann sich Jodphosphonium sublimiren. — c. Man erwärmt gelinde Zweifach-Jodphosphor mit sehr wenig Wasser. Es bildet sich dabei etwas Phosphorwasserstoff. CORENWINDER (*Ann. Chim. Phys.* [3] 30, 242; *J. B.* 1850, 272). — d. Man erwärmt 1 Th. Phosphor, 14 Th. Jodkalium, 20 Th. Jod und etwas Wasser. Ist die Entwicklung zu heftig, so taucht man das Gefäß in kaltes Wasser; nimmt sie ab, so erhitzt man wieder. $P + 2KJ + 4H^2O = K^2H.O^3.PO + 7HJ$. MILLON (*J. Pharm.* 28, 299). — e. Man erwärmt gelinde 4 Th. krystallisirten unterphosphorigs. Kalk und 1 Th. Wasser mit 5 Th. Jod; $Ca.O^2.(PH^2O)^2 + 4H^2O + 8J = 8HJ + CaH^4.O^6.(PO)^2$;

oder besser 6 Th. krystallisirtes schwefligs. Natron, 1 Th. Wasser und 3 Th. Jod. $Na^2.O^2.SO + H^2O + 2J = 2HJ + Na^2.O^2.SO^2$. MÈNE (*Compt. rend.* 28, 478; *J. B.* 1849, 253). Nach GLADSTONE (*Phil. Mag.* [3] 35, 345; *J. B.* 1849, 253) soll man statt dessen unterschwefligs. Natron anwenden, was aber wohl unzweckmäßig ist, da das zunächst neben Jodnatrium gebildete tetrathions. Natron nur sehr langsam weiter oxydirt wird.

2. *In tropfbarer Gestalt.* Man bringt in das zugeschmolzene Ende einer trocknen Glasröhre Jod mit Wasserstoffschwefel, die sich zu einer gelbbraunen Flüssigkeit vereinigen, und etwas hiervon entfernt, in eine Biegung, sehr wenig Wasser. Bringt man nach dem Zuschmelzen der Röhre die Flüssigkeit mit dem Wasser in Berührung, so zerfällt sie in Schwefel und Jodwasserstoff, von dem sich ein großer Theil verdichtet. KEMP (*Phil. Mag. J.* 7, 444). — b. Man verdichtet Jodwasserstoffgas durch eine Compressionspumpe oder erkältet es bei gewöhnlichem Druck durch eine unter der Luftpumpe verdampfende Mischung von fester Kohlensäure und Aether. FARADAY (*Phil. Trans.* 1845, 170; *Ann. Pharm.* 56, 154).

3. *In fester Gestalt.* Der tropfbare Jodwasserstoff erstarrt bei — 55°. FARADAY.

Eigenschaften. Der feste Jodwasserstoff bildet eine klare, farblose, eisartige, rissige Masse, FARADAY; der tropfbare Jodwasserstoff ist eine gelbliche Flüssigkeit, KEMP; Harze, Fette, Kupfer, Quecksilber angreifend. FARADAY. — Das Jodwasserstoffgas ist farblos. Spec. Gew. = 4,3757 THOMSON, 4,4429 GAY-LUSSAC; berechnet = 4,38796. Röthet stark Lackmus; riecht sehr sauer, dem salzs. Gase ähnlich; wirkt beim Einathmen sehr erstickend; erzeugt an der Luft starke weiße Nebel; unterhält nicht das Verbrennen und ist nicht brennbar.

Zersetzungen. 1. Beim Erhitzen des Jodwasserstoffgases beginnt es bei 180° Zersetzung zu erleiden, kenntlich durch schwach violette Färbung; bis 440° nimmt dieselbe langsam, von da bis 700° rasch zu. Die Zersetzung ist um so stärker, je stärker der Druck; durch Platinschwamm wird sie befördert. HAUTEFEUILLE. — 2. Durch den elektrischen Strom wird wässrige Jodwasserstoffsäure unter Wasserstoffentwicklung in Jodsäure verwandelt. RICHE (*Compt. rend.* 46, 348; *J. B.* 1858, 101). — 3. Ein Gemenge von Sauerstoff und Jodwasserstoffgas verwandelt sich beim Durchleiten durch eine glühende Porzellanröhre in Wasser und Jod. GAY-LUSSAC. — 4. Die folgenden Verbindungen treten ihren Sauerstoff an den Wasserstoff des Jodwasserstoffs ab, Wasser erzeugend und Jod abscheidend: Wässriges Wasserstoffhyperoxyd verwandelt sich damit in Wasser. THÉNARD. Vergl. I, 2, 305. — Schwefligsäuregas zersetzt sich mit Jodwasserstoffgas in Wasser, Schwefel und Jod. $SO^2 + 4HJ = 2H^2O + S + 4J$. DUMAS. Nach SOUBEIRAN (*J. Pharm.* 13, 421) wirken die trocknen Gase nicht auf einander. Bei Gegenwart von Wasser wirken beide Säuren nicht aufeinander. DUMAS. Die beiden Säuren, in wässriger Lösung gemischt, bilden eine um so lebhafter gelbe Flüssigkeit, je concentrirter sie sind; dieselbe entfärbt sich an der Luft durch Verdunstung von Jod von oben nach unten; neuer Zusatz von schwefliger Säure bewirkt wieder gelbe Färbung, doch immer schwächer, und endlich scheidet sich Schwefel ab. SALADIN (*J. chim. méd.* 7, 528). — Vitriolöl giebt mit Jodwasserstoffgas oder mit concentrirter wässriger Säure Jod, Wasser und schweflige Säure; $H^2SO^4 + 2HJ = SO^2 + 2H^2O + 2J$; GAY-LUSSAC; bei Wasserzusatz entsteht wieder Schwefelsäure und Jodwas-

serstoff. SOUBEIRAN. — Wässrige Jodsäure und Ueberjodsäure bilden mit Jodwasserstoff Wasser und Jod. — Unterchlorige Säure zersetzt sowohl die gasförmige, wie die wässrige Jodwasserstoffsäure. BALARD. — Salpetersäure liefert Jod, Wasser und Stickoxyd. GAY-LUSSAC. Eben so wirken salpetrige und Untersalpetersäure. — Eisenoxydsalze werden durch Jodwasserstoff unter Ausscheidung von Jod in Eisenoxydulsalze verwandelt. GAY-LUSSAC. — Mit den Metallhyperoxyden, z. B. Braunstein, Bleihyperoxyd, bildet die Jodwasserstoffsäure Jodmetall, Wasser und Jod. $PbO^2 + 4HJ = PbJ^2 + 2H^2O + 2J$. Chromsäure und chroms. Alkalien scheiden Jod aus, übermangans. Kali bildet jods. Kali. — Rauchende Jodwasserstoffsäure wirkt in der Hitze unter Jodausscheidung reducirend auf viele organische Verbindungen oder führt sie in wasserstoffreichere Verbindungen über. BERTHELOT. — 5. Schwefel und Selen zersetzen das Jodwasserstoffgas leicht bei gewöhnlicher Temperatur, die concentrirte wässrige Säure beim Erhitzen; vergl. I, 2, 305. HAUTEFEUILLE (*Bull. soc. chim.* [2] 7, 198; *J. B.* 1867, 172). — 6. Chlorgas in kleiner Menge zersetzt das Jodwasserstoffgas zu Salzsäuregas und Jod ($Cl + HJ = HCl + J$), in größerer zu Salzsäuregas und Chlorjod. $4Cl + HJ = HCl + JCl^3$. GAY-LUSSAC. Eben so liefert Brom mit Jodwasserstoffgas unter Wärmeentwicklung Bromwasserstoffgas und Jod [oder Bromjod]. BALARD. — 7. Viele Chlorverbindungen zersetzen ebenfalls das Jodwasserstoffgas. Beim Einleiten desselben in Chlorschwefel entwickelt sich Salzsäuregas, zuerst unter Abscheidung von Jod und Jodschwefel, dann unter Bildung von Schwefelwasserstoff. Phosphorchlorür und Arsenchlorür geben schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Erhitzung Salzsäure und die entsprechenden Jodverbindungen; Titanchlorid, Chlorammonium, Chlorsilicium, verschiedene Chlormetalle setzen sich erst in höherer Temperatur damit um. HAUTEFEUILLE. Chlorsilber bildet mit concentrirter Jodwasserstoffsäure unter Erwärmung Jodsilber und Salzsäure. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Compt. rend.* 42, 894; *J. B.* 1856, 412). — Einwirkung von Metallen und Metalloxyden s. Jodmetalle.

Verbindungen. a. Mit Wasser. *Wässrige Jodwasserstoffsäure, wässrige Hydriodsäure, Hydriodwasser.* — Wasser absorbirt das Jodwasserstoffgas sehr rasch und in sehr großer Menge. — *Darstellung.* 1. Man leitet das nach einer der obigen Methoden dargestellte Jodwasserstoffgas in Wasser. Will man rauchende Säure von 2,0 spec. Gew. darstellen, so muß man statt des Wassers wässrige Jodwasserstoffsäure anwenden und die Vorlage mit Eis kühlen. VIGIER. — 2. Aus Jod, Phosphor und einer größeren Menge Wasser. GAY-LUSSAC. — Man übergießt 1 Th. gewöhnlichen Phosphor mit 24 Th. Wasser von 60 bis 70°, setzt unter Umrühren 2 Th. Jod hinzu, decantirt von dem entstandenen Jodphosphor in ein Gefäß, welches 14 Th. Jod enthält, gießt die Lösung, nachdem sie sich mit Jod gesättigt hat, wieder zum Phosphor zurück, läßt sie bis zur Entfärbung damit in Berührung und wiederholt das abwechselnde Uebergießen, bis alles Jod gelöst und die Flüssigkeit entfärbt ist. Man filtrirt dann von dem gebildeten amorphen Phosphor ab und destillirt bis zur Syrupsdicke des Rückstandes ab. Das Destillat von 1,39 bis 1,40 spec. Gew. ist durch Jod etwas gelblich gefärbt. MICH. PETTENKOFER (*Ann. Pharm.* 138, 57; *J. B.* 1866, 138). — TOPSÖE wendet 1 Th. Phosphor, 19 Th. Jod und 20 Th. Wasser an und destillirt im Kohlensäure-

strome, wodurch Er farbloses Destillat erhält. — 3. Aus Jod, Wasser und Schwefelwasserstoff. GAY-LUSSAC. — Man leitet in eine Mischung von Jod und Wasser einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoff bis in Folge der Bildung von Jodwasserstoff sich eine hinlängliche Menge von Jod gelöst hat, um eine lebhafte Einwirkung hervorzubringen, und läßt dann unter äußerer Abkühlung der Flüssigkeit einen stärkeren Strom von Schwefelwasserstoff eintreten, indem man allmählich Jod und, so wie durch wachsende Concentration der Säure Verlangsamung der Einwirkung erfolgt, Wasser hinzufügt. Oder man wendet von vornherein eine Mischung von Jod und verdünnter Jodwasserstoffsäure an und kann dann sofort einen raschen Gasstrom einleiten, der fast vollständig verschluckt wird. Von der so zu erhaltenden Säure von 1,56 spec. Gew. (I, 2, 306) geht bei der Destillation ein kleiner Theil unter 127° über; die bei dieser Temperatur destillirende Hauptmasse hat das spec. Gew. 1,67. WINCKLER's Vorschlag (*J. pr. Chem.* 102, 33; *J. B.* 1867, 170), in eine mit Wasser überschichtete, nicht gesättigte Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff Schwefelwasserstoff einzuleiten, ist unzweckmäßig, da die Einwirkung nicht in dieser Lösung, sondern in der wässrigen Flüssigkeit oder an der Grenze beider stattfindet und der ausgeschiedene Schwefel sich doch nicht vollständig im Schwefelkohlenstoff löst, zugleich auch etwas Jodschwefel sich zu bilden scheint. NAUMANN. — Da der niederfallende Schwefel das noch nicht gelöste Jod einhüllt, so empfehlen LE ROYER u. DUMAS Wasser mit Jod zu sättigen, vom unaufgelösten abzugießen, das gelöste Jod durch Schwefelwasserstoff in Jodwasserstoff zu verwandeln, diese Flüssigkeit wieder mit Jod zusammenzubringen, welches sich in dem gebildeten Jodwasserstoff reichlicher löst, wieder abzugießen, wieder Schwefelwasserstoffgas durchzuleiten, wieder mit Jod zusammenzubringen u. s. f. — Auch kann man nach STRATINGH das Schwefelwasserstoffgas durch die Auflösung des Jods in 16 Th. Weingeist leiten, dann dieselbe filtriren, mit 32 Th. Wasser verdünnen, und durch Destillation vom Weingeist und vom überschüssigen Schwefelwasserstoff befreien. Hierbei kann jedoch die Säure von der Wirkung des Schwefelwasserstoffs auf den Weingeist ein übelriechendes Product beigemischt erhalten. — 4. Man zersetzt in Wasser gelöstes Jodbarium durch die genau angemessene Menge verdünnter Schwefelsäure und filtrirt vom schwefels. Baryt ab. GLOVER (*Phil. Mag. J.* 19, 92). — 4. Man schüttelt granulirtes Blei mit Jod und Wasser, bis die Flüssigkeit farblos ist, leitet dann Schwefelwasserstoffgas durch und decantirt. JOSS (*J. pr. Chem.* 1, 133).

Die wässrige Jodwasserstoffsäure ist farblos, riecht wie das Gas, schmeckt erst stechend, dann zusammenziehend sauer. Im concentrirtesten Zustande, durch Sättigen mit Gas bei 0° bereitet, hat sie das spec. Gew. 1,99 DE LUYNES, 2,0 VIGIER. Beim Erwärmen entwickelt diese Säure schon bei 40°, reichlicher bei 55° Gas; die Temperatur bleibt bei diesem Puncte eine Zeit lang stationär und steigt dann rasch auf den Siedepunct der unverändert destillirenden Säure. DE LUYNES (*Ann. Chim. Phys.* [4] 2, 385; *J. B.* 1864, 497). — Schwächere oder stärkere Säure läßt beim Einkochen in einer Wasserstoffatmosphäre einen Rückstand von gleicher Zusammensetzung. ROSCOE (*Chem. Soc. Qu. J.* 13, 146; *J. B.* 1860, 65). — Die so erhaltene unverändert destillirende Säure siedet bei 126° DE LUYNES, bei 127° ROSCOE (unter 0,774 M. Druck), NAUMANN, TOPSÖE, bei 128° BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* [3] 7, 266). Spec. Gew. = 1,67 A. NAUMANN, 1,70 BINEAU, DE LUYNES, 1,708 TOPSÖE. Sie enthält 56,26 Proc. Jodwasserstoff, BINEAU, 57,0 Proc. ROSCOE, 57,75 Proc. TOPSÖE. — Leitet man trocknes Wasserstoffgas durch wässrige Säure von beliebiger Concentration, so enthält der constant bleibende Rückstand, wenn die Temperatur 15 bis 19° war, 60,3 bis 60,7, wenn sie 100° betrug, 58,2 bis 58,5 Proc. Jodwasserstoff. ROSCOE.

Bineau betrachtet die constant siedende Säure als eine bestimmte Verbindung = $2HJ,11H^2O$, für welche sich 56,4 Proc. HJ berechnen; nach Roscoe ist sie dies nicht, da der Gehalt der bei gewöhnlichem Luftdruck bereiteten Säure nicht genau mit der Formel übereinstimmt und da ihre Zusammensetzung von der durch den Druck bedingten Siedetemperatur abhängig ist. — Die Säure von 1,7 oder mehr spec. Gew. raucht an der Luft.

Gehalt der wässrigen Jodwasserstoffsäure an Jodwasserstoff.

Nach H. Topsöe (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 403).

(Specifisches Gewicht bezogen auf das des Wassers von gleicher Temperatur.)

Temperat.	Spec. Gew.	Proc. HJ.	Temperat.	Spec. Gew.	Proc. HJ.	Temperat.	Spec. Gew.	Proc. HJ.
13°,5	1,017	2,286	13°,5	1,2535	28,41	13°,5	1,542	49,13
13°,5	1,0524	7,019	13°,5	1,274	30,20	13°	1,5727	50,75
13°,5	1,077	10,15	13°	1,309	33,07	12°,5	1,603	52,43
13°	1,095	12,21	13°	1,347	36,07	14°	1,630	53,93
13°,5	1,102	13,09	13°	1,382	38,68	13°,7	1,674	56,15
13°,5	1.126	15,73	13°	1,413	40,45	13°	1,696	57,28
13°,5	1,164	19,97	13°	1,451	43,39	12°,5	1,703	57,42
13°,8	1,191	22,63	13°	1,4865	45,71	13°,7	1,706	57,64
13°,8	1,225	25,86	13°	1,528	48,22	12°	1,708	57,74

Der Luft dargeboten, wird die wässrige Jodwasserstoffsäure unter Ausscheidung von Jod zersetzt, so daß sich zunächst eine braune Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure bildet, die dann allmählich unter Ausscheidung schöner Jodkrystalle völlig zersetzt wird. — Gegenwart von Kupferdrehspänen verhindert das Braunwerden und bewirkt Entfärbung der gebräunten Säure. Das entstehende Jodkupfer löst sich nicht in der Säure. Böttger (*Jacobsen's chem. techn. Repert.* 1868, 1, 121). — Die übrigen Zersetzungen s. I, 2, 307. Wenig Chlorwasser färbt die Säure braunroth, mehr Chlorwasser entfärbt sie wieder. Die concentrirte Säure wird durch Vitriolöl gelb, in der Hitze braunroth unter Abscheidung von Jod und Entwicklung von Joddämpfen. Die Jodwasserstoffsäure bläut Stärkmehl bei Zusatz von Vitriolöl oder von wenig Brom und Chlor oder den Sauerstoffsäuren derselben, von salpetriger, Untersalpeter- und Salpetersäure, Eisenoxydsalzen oder anderen I, 2, 307 unter 4 angeführten Körpern.

Die wässrige Jodwasserstoffsäure löst Jod in reichlicher Menge zur dunkelbraunen Flüssigkeit. Man betrachtete früher diese Flüssigkeit als eine besondere Verbindung und nannte sie *hydriodige Säure*, indem man nach Baup (*J. Pharm.* 9, 40) annahm, daß wässrige Jodwasserstoffsäure oder wässriges Jodkalium, Jodzink noch grade so viel Jod zu lösen vermöchten, wie sie bereits enthalten; das Lösungsvermögen ist indessen (wenigstens bei den Jodmetallen) von der Concentration der Flüssigkeit abhängig und bei Verdünnung mit Wasser viel geringer als im höchst concentrirten Zustande.

b. Mit Phosphorwasserstoffgas.

c. Mit den Salzbasen zu Jodmetallen.

Jod und Kohle.

Kohle äußert selbst in der Weißglühhitze keine Wirkung auf Jod. H. Davy.

Jod und Bor.

Joddampf über ein glühendes Gemenge von Kohle und Borsäure geleitet, giebt wenig gelbes Sublimat, vielleicht Jodbor. Inglis.

Jod und Phosphor.

A. *Jodphosphor.*

Die Verbindung von Jod und Phosphor erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur, und nach GAZZANIGA (*Bibl. univ.* 54, 186) sogar bei —24° unter starker Wärmeentwicklung, welche bei Luftzutritt die Entzündung des Phosphors veranlaßt. Vergl. TRAILL (*Ed. Phil. J.* 12, 217; *Ann. Phil.* 24, 153).

a. *Unbestimmte Verbindungen.* [Gemische von Jodphosphor und amorphem Phosphor.] — *α.* 1 Th. Phosphor auf 24 Th. Jod. Schwarze, bei 46° schmelzende Masse, die sich in Wasser mit brauner Farbe [als phosphorige Säure und jodhaltige Jodwasserstoffsäure] löst. — *β.* 1 Th. Phosphor auf 16 Th. Jod. Schwarzgrau, krystallisch, bei 29° schmelzend, in Wasser zu phosphoriger und [jodhaltiger] Jodwasserstoffsäure sich lösend. GAY-LUSSAC.

b. *Phosphorjodür* oder *Zweifach-Jodphosphor. Bildung.* 1. Durch Lösen von 1 At. Phosphor und 2 At. Jod in Schwefelkohlenstoff. CORENWINDER (*Ann. Chim. Phys.* [3] 30, 242; *J. B.* 1850, 271). — 2. Durch Zusammenschmelzen. GAY-LUSSAC. WURTZ. — 3. Durch Einwirkung von Jod auf Phosphorwasserstoff, s. unten. A. W. HOFMANN. — 4. Bei Einwirkung einer Lösung von Jod in Eisessig auf Phosphorchlorür. H. RITTER (*Ann. Pharm.* 95, 210; *J. B.* 1855, 504).

Darstellung. 1. Man löst 1 Th. Phosphor in Schwefelkohlenstoff und fügt 8 Th. Jod hinzu; beim Erkalten der Flüssigkeit auf 0° scheidet sich das Phosphorjodür in langen Krystallen aus, die man durch einen trocknen Luftstrom von anhängendem Schwefelkohlenstoff befreit. CORENWINDER. — BERTHELOT u. LUCA (*Compt. rend.* 39. 748; *J. B.* 1854, 453) dampfen die Lösung im Kohlensäurestrom ab. — 2. Man schmilzt 1 Th. Phosphor und 8 Th. Jod zusammen. GAY-LUSSAC. — Man mischt in einem verschließbaren Glasgefäße 1 Th. Phosphor und 8 bis 10 Th. Jod, wobei heftige, Schmelzung veranlassende Einwirkung stattfindet. Man erhitzt kurze Zeit, bis die den Gefäßwänden anhaftende Schicht schön dunkelroth durchscheinend geworden ist und trennt die flüssige Verbindung vom überschüssigen [?], amorph gewordenen Phosphor. WURTZ (*Ann. Chim. Phys.* [3] 42, 129; *J. B.* 1854, 573).

Eigenschaften. Lange, biegsame, abgeplattete Säulen von hell orangerother Farbe, bei 110° schmelzend. CORENWINDER. Nach 2 pomeranzengelbe, krystallische Masse, bei 100° schmelzend. GAY-LUSSAC. — Zersetzt sich mit Wasser unter Abscheidung von gelben Flocken amorphen Phosphors zu phosphoriger Säure, Jodwasserstoff und etwas Phosphorwasserstoff. — Löslich in Schwefelkohlenstoff. CORENWINDER.

			CORENWINDER.
P	31	10,88	11,4
2 J	254	89,12	88,6
PJ^2	285	100,00	100,0

c. *Dreifach-Jodphosphor.* — Man löst 1 Th. Phosphor und 12 Th. Jod in Schwefelkohlenstoff, dampft die Flüssigkeit bei Abschluß der Luft ein und kühlt durch ein Gemenge von Kochsalz und Eis ab. Es scheiden sich rothe Krystallblätter ab, die durch bei 50 bis 60° darüber geleitete Luft von Schwefelkohlenstoff befreit werden und durch Schmelzen in große Krystalle übergehen. — Große säulenförmige Krystalle von rother Farbe, unter 55° schmelzend, bei größerer Hitze, unter Verflüchtigung von Jod, siedend. — Wird in feuchter Luft sogleich zersetzt und zerfällt mit Wasser

in phosphorige Säure und Jodwasserstoff, während sich pomeranzengelbe Flocken ausscheiden. Corenwinder.

			Corenwinder.
P	31	7,52	7,6
3 J	381	92,48	92,4
PJ^3	412	100,00	100,0

B. *Jodsäure* und *Phosphorsäure*.

Beide Säuren, in wässriger Lösung mit einander gemischt, liefern eine gelbe, krystallische, sublimirbare Masse. H. Davy. — Serullas bezweifelt die Existenz dieser Verbindung.

C. *Jodphosphonium*. PH^4J.

Phosphoniumjodür, *Jodwasserstoff-Phosphorwasserstoff*, *Hydriod-Phosphorwasserstoff*.

Bildung und Darstellung. 1. Jodwasserstoff und Phosphorwasserstoff, als Gase in einem Gefäße möglichst trocken zusammentretend, verdichten sich zu farblosen Krystallen. Houton Labillardière (*Ann. Chim. Phys.* 6, 304; *Gilb.* 68, 253; *N. Tr.* 3, 1, 189). — 2. Man erhitzt in einer Retorte ungefähr gleiche Atome Phosphor und Jod mit wenig Wasser; zuerst entwickelt sich freies Jodwasserstoffgas, dann sublimirt sich Jodphosphonium. Wahrscheinlich entsteht hierbei zuerst unterphosphorige Säure, welche mit dem übrigen Wasser in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff zerfällt, $2P + 2J + 4H^2O = H^3.O^3.PO + PH^4J + HJ$; doch beträgt die Ausbeute viel weniger; vielleicht weil sich der meiste Jodwasserstoff entwickelt, bevor die Zersetzung der unterphosphorigen Säure vollständig erfolgt ist. — Gay-Lussac erhielt zuerst auf diese Art ein weißes Sublimat, in Würfeln krystallisirt, mit Wasser Phosphorwasserstoff entwickelnd, welches Er jedoch nicht genauer untersuchte. — Serullas (*J. chim. méd.* 8, 6; *Schw.* 64, 238; *Pogg.* 24, 345) bringt in eine Retorte durch den Tubulus 4 Th. Jod und 1 Th. Phosphor, mit grob zerstoßenem Glas gemengt, befeuchtet das Gemenge mit etwas über $1/2$ Th. Wasser, und verbindet den Retortenhals schnell mittelst eines Stöpsels mit einer langen, durch feuchtes Leinen kühl erhaltenen Glasröhre. Die Entwicklung von Jodwasserstoffgas und Jodphosphonium erfolgt sogleich, und wird durch gelindes Erhitzen der Retorte unterhalten. Mittelst einer glühenden Kohle treibt man die in den Retortenhals sublimirte Verbindung in die Röhre, in welcher sie sich als eine harte Krystallrinde absetzt. Diese wird mit einem scharfen Metallstab abgelöst und durch nochmalige Sublimation in der Retorte mit Röhre gereinigt. Die Menge des erhaltenen Jodphosphoniums ist höchstens der des angewendeten Phosphors gleich. — H. Rose (*Pogg.* 24, 151) erhitzt in einer Retorte 1 Th. Phosphor mit 4 Th. Jod und sehr wenig Wasser, oder besser, mit wässriger Jodwasserstoffsäure, leitet die Dämpfe in eine lange Glasröhre, und nachdem sämmtliches Jodphosphonium durch Erwärmen in dieselbe getrieben ist, nimmt er sie von der Retorte ab, leitet einen Strom durch Chlorcalcium getrocknete Luft hindurch, um das Jodwasserstoffgas auszutreiben, und schmilzt sie an beiden Enden zu. — 3. Bei zweistündigem Erhitzen von concentrirter Jodwasserstoffsäure mit amorphem Phosphor im geschlossenen Rohr auf 160° subliniren große Krystalle von Jodphosphonium. Oppenheim (*Bull. soc. chim.* [2] 1, 163; *J. B.* 1864, 139). — 4. Man leitet nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas durch mit Kalk gefällte Trockenröhren in ein Glasrohr, welches einige Jodkrystalle enthält. Letztere verwandeln sich bei gelindem Erwärmen in rothen Jodphosphor, während im kalten Theile der Röhre ein silberweißes Krystallnetz von Jodphosphonium sich bildet. $5J + 4PH^3 = PJ^2 + 3PH^4J$. A. W. Hofmann (*Ann. Pharm.* 103, 355; *J. B.* 1857, 109).

Große, wasserhelle, demantglänzende Krystalle. Nach GAY-LUSSAC und HOUTON LABILLARDIÈRE Würfel, nach H. ROSE (*Pogg.* 46, 636) quadratische Säulen mit abgestumpften Endkanten und Ecken. Die Krystalle lassen sich in verschlossenen Gefäßen durch gelindes Erwärmen ohne Schmelzung hin und her sublimiren. H. ROSE. Siedpunct ungefähr 80°. BINEAU.

HOUTON LABILLARDIÈRE unterschied zwei Verbindungen, je nachdem leicht oder schwer entzündliches Phosphorwasserstoffgas zur Darstellung (1) angewandt wurde; obgleich sie dieselben Eigenschaften zeigten, sollte in der ersteren 1 Maß Jodwasserstoffgas mit ½ M. leicht entzündlichem und in der letzteren mit 1 Maß schwer entzündlichem Gas verbunden sein. Aber H. ROSE und LEVERRIER (*Ann. Chim. Phys.* 60, 192) zeigten, daß sich auch das leicht entzündliche Phosphorwasserstoffgas zu gleichen Maßen mit dem Jodwasserstoffgas vereinigt und beide Verbindungen ganz identisch sind.

Zersetzungen. Der Dampf läßt sich ohne alle Zersetzung durch eine glühende Röhre leiten, in welcher sich schmelzender Borax befindet. SERULLAS. Nach H. ROSE setzt die Verbindung schon bei gelindem Erhitzen Phosphor ab, welcher die Krystalle bräunlichgelb färbt. — 1. Wasser und wässrige Flüssigkeiten, wie wässriges Ammoniak, Kali, nehmen Jodwasserstoff auf und entwickeln rasch, unter Aufbrausen, Phosphorwasserstoffgas im schwer entzündlichen Zustande. HOUTON. H. ROSE. Selbst concentrirtes wässriges Ammoniak entwickelt fast immer schwerentzündliches Gas. H. ROSE. An der Luft, besonders an feuchter, zerfließen die Krystalle, ebenfalls unter Entwicklung von Phosphorwasserstoffgas. H. ROSE. — 2. Ammoniakgas bildet Jodammonium, eben so viel Maße Phosphorwasserstoffgas austreibend, als Maße Ammoniak verschluckt werden. HOUTON. — 3. Vitriolöl zersetzt die Verbindung rasch unter gleichzeitiger Entwicklung von Schwefelwasserstoff und schwefligs. Gas, die sich wechselseitig zersetzen, und unter Abscheidung von Schwefel, Phosphor und Jod, während das Vitriolöl noch eine Säure des Phosphors und, sich dann auch noch zersetzenden, Jodwasserstoff aufgelöst enthält. SERULLAS. — 4. Jodsäure, Bromsäure, Chlorsäure und Salpetersäure und die trocknen Salze der 3 ersteren Säuren entflammen das Jodphosphonium bei gewöhnlicher Temperatur; salpeters. Silberoxyd wirkt heftig ein, unter starker Wärmeentwicklung und Bildung von Jodsilber und phosphors. Silberoxyd; Ueberchlorsäure, überchlors. Kali und Salpeter zersetzen die Verbindung nur in der Wärme und langsam. SERULLAS. — 5. Silberoxyd verwandelt sich damit unter Wärmeentwicklung in Jodsilber und entwickelt leicht entzündliches Phosphorwasserstoffgas. Quecksilberbromür zerfällt damit in Jodquecksilber und Bromphosphonium, dem jedoch noch Jodphosphonium beigemengt ist. Quecksilberchlorür liefert Jodquecksilber, Salzsäure und Phosphorwasserstoffgas. Cyanquecksilber oder Cyankalium zerfallen damit in Jodmetall, Blausäure und Phosphorwasserstoffgas. SERULLAS. — 6. Mit erhitztem absoluten Weingeist zerfällt die Verbindung in Jodäthyl und Phosphorwasserstoffgas. Auch zersetzt sie sich mit weinschwefels. Weinöl. SERULLAS. — Nicht zersetzt wird Jodphosphonium durch Sauerstoff, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Salzsäuregas und durch Quecksilber, HOUTON; desgl. nicht durch erhitzten Eisessig. SERULLAS.

Jod und Schwefel.

A. *Jodschwefel.*

1. *Jodschwefel durch Zusammenschmelzen.* Der Schwefel verbindet sich mit dem Jod beim Erhitzen, auch unter Wasser, und zwar unter schwacher Wärmeent-

wicklung zu grauschwarzen metallischen Massen, von strahligem Bruch, dem rohen Spießglanz ähnlich, unter 60° schmelzbar. GAY-LUSSAC. — Bei abgehaltener Luft erhitzt, lassen sie nach GAY-LUSSAC reines Jod, nach H. ROSE (*Pogg.* 27, 115) Jodschwefel mit 11,24 Proc. Schwefelgehalt verdampfen. — Weingeist entzieht ihnen in einigen Monaten alles Jod. INGLIS. — Unlöslich in Wasser. GAY-LUSSAC. — Durch Sublimation eines Gemisches von Schwefel und Jod erhält man keine bestimmte Verbindung. LAMERS. — Schmilzt man 1 Th. Schwefel und 4 Th. Jod zusammen, ohne die Temperatur erheblich über den Schmelzpunct von 66° zu steigern, so erhält man eine geschmolzene Verbindung mit 27,0 bis 31,3 Proc. S und 68,7 Proc. J, und eine feste Verbindung mit 10,1 bis 11,4 Proc. S und 89,9 Proc. J. Bei langsamem Abkühlen der in höherer Temperatur völlig geschmolzenen Masse sondert sie sich in einen specifisch leichteren, jodärmeren und in einen specifisch schwereren, jodreicheren Theil. Man erhält also durch Schmelzen keine bestimmte Verbindung, sondern eine Metalloidlegirung. SESTINI (*Répert. chim. appl.* 5, 401; *J. B.* 1863, 153).

2. Wässrige Jodwasserstoffsäure giebt mit Chlorschwefel Salzsäure und einen Niederschlag von Jodschwefel. INGLIS.

3. *Schwefelsubjodür* (?). S^3J^2. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in verdünntes wässriges Dreifach-Chlorjod-Chlorkalium fällt ein zinnoberrother, GROSOURDI (*J. Chim. méd.* 9, 425), dunkel orangerother Niederschlag, LAMERS, der zur schwarzen zähen Masse zusammenballt. $2JCl^3 + 3H^2S = 6HCl + S^3J^2$. Nach dem Trocknen über Vitriolöl, wobei wenig Jod sich verflüchtigt, fest, amorph, schwarzbraun. Schmilzt etwas über 60°. Zusammensetzung = S^3J^2; gefunden = 27,9, berechnet = 27,4 Proc. Schwefel.

Wässriges Jodkalium entzieht das Jod theilweise. An der Luft verliert es Jod und wird heller; die letzten Spuren des Jods lassen sich nur durch längeres Erwärmen austreiben. LAMERS (*J. pr. Chem.* 84, 349; *J. B.* 1861, 137).

Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Fünffach-Chlorjod oder auf eine Lösung von Jod in Jodkalium erhält man einen Jodschwefel, der nur Spuren von Jod enthält. LAMERS.

4. *Schwefeljodür* (?). SJ. — Durch freiwilliges Verdunsten der durch Zersetzung von Jodäthyl (oder der Jodverbindung eines anderen Alkoholradicals) und Schwefelchlorür erhaltenen Flüssigkeit, oder, besser, durch 12-stündiges Digeriren von Schwefelchlorür mit einem kleinen Ueberschusse von Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohr und Verdampfen des überschüssigen Jodäthyls und des entstandenen Chloräthyls erhält man schöne tafelförmige Krystalle von Jodschwefel. $C^2H^5.J + SCl = C^2H^5.Cl + SJ$. GUTHRIE (*Chem. Soc. Qu. J.* 14, 57; *J. B.* 1861, 138).

5. *Schwefeljodid* (?). SJ^6. — Bildet sich immer bei langsamem Verdunsten in niederer Temperatur einer Lösung beliebiger Mischungen von Jod und Schwefel in Schwefelkohlenstoff. Bei Ueberschuß von Jod krystallisirt dieses zuerst und dann das Schwefeljodid; bei Ueberschuß von Schwefel krystallisirt zuerst Schwefeljodid; dann scheidet sich eine braune Masse von jodhaltigem Schwefel aus. G. VOM RATH (*Pogg.* 110, 116; *J. B.* 1860, 94; LAMERS (*J. pr. Chem.* 84, 349; *J. B.* 1861, 137). Bei rascher Verdunstung erhält man Gemische von wechselnder Zusammensetzung. LAMERS.

Rhombisch. Isomorph mit Jod. — G. VOM RATH beobachtete Combinationen des Oktaeders mit dem Brachypinakoide und bestimmte die Polkanten desselben zu 117°52′ und 79°8′, die Mittelkante zu 136°8′. Andere Krystalle zeigten $P\breve{3}$ mit den (berechneten) Polkantenwinkeln 56°1′, 157°20′, Mittelkantenwinkel = 129°30′, von denen die beobachteten bis über 1° abwichen. Dazu tritt ein Makrodoma $^5/_4\bar{P}\bar{\infty}$ von 117°45′, welches bei einer Länge bis zu einem Zoll bei einer Dicke von nur einer Linie den Krystallen einen nadelartigen Habitus giebt. Selten und schwach ausgebildet erscheint an diesen Krystallen das Brachypinakoid. Beide Formen erscheinen unter anscheinend gleichen Umständen.

Schwarz, vom Aussehen des Jods. Zusammensetzung = SJ^6. Gefunden = 95,6 bis 96,3 Proc., LAMERS, berechnet = 95,97 Proc. Jod. Beim Liegen an der Luft verflüchtigt sich das Jod und es bleibt bei den tafelförmigen Krystallen ein Skelett von Schwefel zurück, welches noch die Kanten und Ecken des ursprünglichen Krystalls zeigt. G. VOM RATH. LAMERS. — Concentrirte Jodkaliumlösung oder Weingeist entziehen den Krystallen das Jod. Kalilauge entfärbt sie schon in der Kälte. LAMERS. Es ist zweifelhaft, ob die Krystalle eine chemische Verbindung sind, oder nur ein Gemenge von Jod und Schwefel; doch ist das Erstere wahrscheinlicher. G. VOM RATH. LAMERS.

Die durch Sublimation von 1 At. Zinnsulphid (Musivgold) mit 4 At. Jod oder durch Lösen von trocknem gefällten Zinnsulphid in siedender Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff erhaltene krystallische Verbindung SnS^2J^4 betrachtet R. SCHNEIDER (*Berl. Akad. Ber.* 1860, 224; *J. B.* 1860, 186) als Verbindung eines Jodschwefels mit Jodschwefelzinn = $SnSJ^2,SJ^2$.

Alle Arten von Jodschwefel sind vielleicht nur Gemenge.

B. *Jod und schweflige Säure.* — Tropfbar flüssige schweflige Säure löst langsam etwa $^1/_{70}$ Jod (ungefähr 5 Ccm. lösen 0,1 Gramm) zur braunrothen Flüssigkeit, die im Sonnenlicht sich nicht verändert und beim Abkühlen Jod auskrystallisiren läßt. SESTINI (*Bull. soc. chim.* [2] 10, 226). Dagegen vereinigen sich nach ODLING (*Handbuch*, deutsch von OPPENHEIM, Erlangen 1865, 1, 169) Jod und wasserfreie schweflige Säure im Sonnenlichte langsam zu einer dem Sulphurylchlorid, $SO^2.Cl^2$, entsprechenden Verbindung.

C. *Jod und Schwefelsäure.* — Wasserfreie Schwefelsäure giebt mit Jod eine grünblaue Flüssigkeit. BUSSY. Die Verbindung ist bald braun, bald grün, bald blau; die grüne und blaue Farbe sind vorübergehend, die braune ist dauernd. FISCHER (*Pogg.* 16, 121). — Die Verbindung mit der kleinsten Menge Schwefelsäure ist braun, mit mehr blau und mit noch mehr grün. WACH. — Schmilzt man eine gekrümmte Glasröhre zu, deren einer Schenkel 1 Th. Jod und der andere 10 Th. wasserfreie Schwefelsäure enthält, und erwärmt letzteren, so bilden die zuerst übergehenden Schwefelsäuredämpfe mit dem Jod eine zähe braune Verbindung, welche durch Aufnahme der übrigen Schwefelsäure in eine schön grüne Krystallmasse verwandelt wird. Diese schmilzt bei 37° zu einer öligen Flüssigkeit, und erstarrt bei 12,5° zu Faserbüscheln. Sie kocht in der zugeschmolzenen Glasröhre bei 107,5°; indem hierbei Schwefelsäure überdestillirt, welche sich in dem anderen, in einer Frostmischung befindlichen Schenkel als weiße Krystallmasse ansetzt, färbt sich die Flüssigkeit zuerst blau, dann bei weiterem Verlust von Schwefelsäure braun; zuletzt sublimirt sich krystallisches Jod auf die erstarrte Schwefelsäure und läßt sich damit durch Erwärmen wieder zur grünen Verbindung vereinigen. — Auch bei 1 Th. Jod auf 15 Th. Schwefelsäure erhält man eine schön grüne Verbindung, die sich bei der Destillation auf dieselbe Weise verhält. — Hält der eine Schenkel 1 Th. Jod mit 1 Th. Schwefel, der andere 20 Th. trockne Schwefelsäure, so färbt sich der Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht kermesinroth. Erwärmt man dann den Schwefelsäureschenkel, während sich der andere in der Kältemischung befindet, so bilden Jod und Schwefel unter kochender Bewegung eine dünne rothbraune Flüssigkeit, welche allmählich braun, dann braungrün wird und krystallisirt. Aus der Kältemischung genommen, verwandelt sie sich in 4 Wochen in eine schön grüne Flüssigkeit, in der Kälte krystallisirend (wohl schwefels. Jod mit schwefliger Säure), aus der sich tropfbare schweflige Säure abdestilliren läßt, die aber mit dem Rückstand wieder mischbar ist. WACH (*Schw.* 50, 37). — Aus der Lösung in heißer verdünnter Schwefelsäure krystallisirt das Jod beim Erkalten in Nadeln.

Jodwasserstoff und Schwefelsäure (?). — Wasserfreie Schwefelsäure absorbirt [wohl unter Zersetzung zu Jod, schwefliger Säure und Wasser] reichlich Jodwasserstoffgas und und zerfließt damit zu einer braunrothen Flüssigkeit. AIMÉ (*J. Pharm.* 21, 88; *J. pr. Chem.* 6, 79).

D. *Jodhaltender Wasserstoffschwefel.* — Trocknes Jod löst sich in Wasserstoffschwefel mit gelbbrauner Farbe. Die kleinste Menge Wasser zersetzt die Verbindung in Schwefel und Jodwasserstoff. (S. 307.) KEMP.

E. *Jodhaltender Schwefelkohlenstoff.* — Jod löst sich im Schwefelkohlenstoff reichlich mit intensiv amethystrother Färbung; schon 0,001 Jod färbt denselben deutlich amethystfarben, und $^1/_{28160}$ blaßrosenroth. LAMPADIUS (*Gilb.* 58, 443; *Schw.* 31, 253). — Bei sehr viel Jod ist die Verbindung schwarzbraun, dicköIig; damit geschütteltes Wasser ist blaßviolett und klar und hält keine Jodwasserstoffsäure. ZEISE (*Schw.* 36, 63). — Die in der Wärme gesättigte Lösung läßt beim Erkalten Jod anschießen; sie leitet nicht die Elektricität. SOLLY (*Phil. Mag. J.* 8, 132).

Jod und Selen.

1. *Selenjodür.* SeJ. Bildet sich 1. beim Erhitzen, TROMMSDORFF (*N. Tr.* 12, 2, 45), oder beim Zusammenreiben, R. SCHNEIDER, gleicher At. Jod und Selen; 2. beim Mischen oder rascher beim Erhitzen von Selenbromür und Jodäthyl. R. SCHNEIDER. — Körnig krystallisch, halbmetallisch glänzend. Schmilzt bei 68 bis 70° unter Entwicklung von wenig Joddampf zur dunkelschwarzbraunen, beim Erkalten wieder erstarrenden Flüssigkeit. — Leicht zersetzbar; verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur Jod und wird durch längeres Erhitzen auf 100°, so wie durch alle Lösungsmittel des Jods vollständig zu Jod und Selen zersetzt. — Mit Wasser zersetzt es sich zu seleniger Säure, Jodwasserstoff und Selen, $4SeJ + 3H^2O = 4HJ + H^2.O^2.SeO + 3Se$, wobei die Flüssigkeit zugleich in Folge der Einwirkung des Jodwasserstoffs auf die selenige Säure sich bräunt. Das Selenjodür ist daher wahrscheinlich eine Verbindung, nicht ein Gemisch. R. SCHNEIDER (*Pogg.* 129, 627; *J. B.* 1866, 135).

2. *Selenjodid.* SeJ^4. *Bildung.* 1. Durch Zersetzung concentrirter wässriger seleniger Säure und Jodwasserstoffsäure. $H^2SeO^3 + 4HJ = SeJ^4 + 3H^2O$. R. SCHNEIDER. — 2. Beim Mischen von 4 At. Jodäthyl und 1 At. Selenbromid. $SeBr^4 + 4C^2H^5.J = SeJ^4 + C^2H^5.Br$. Es entsteht dabei zugleich in geringer Menge eine kakodylartig riechende Flüssigkeit, wahrscheinlich Selenäthyl. R. SCHNEIDER. — 3. Beim bloßen Zusammenreiben von 4 At. Jod und 1 At. Selen. In diesem Falle entsteht vielleicht nur eine Mischung von Jod und Selenjodür. R. SCHNEIDER.

Darstellung. Man setzt zu concentrirter wässriger seleniger Säure so lange unter Umschütteln Jodwasserstoffsäure, wie noch Fällung erfolgt, wäscht den rothbraunen, beim Schütteln zur körnigen schwarzen Masse zusammenballenden Niederschlag mit wenig Wasser, preßt aus und trocknet über Vitriolöl.

Eigenschaften. Dunkler blaugrau als Selenjodür, schmilzt bei 75 bis 80° zur schwarzbraunen, in dünnen Schichten durchscheinenden Flüssigkeit.

Verliert beim Erhitzen oder durch Lösungsmittel das Jod. Wasser zersetzt es ähnlich wie das Jodür, aber langsamer. R. SCHNEIDER.

Fernere Verbindungen des Jods.

A. Mit Brom. — B. Mit Chlor. — C. Mit Stickstoff. — D. Mit Ammoniak.

E. Mit den Metallen zu den *Jodmetallen*. Sie bilden sich: 1. Beim Zusammenbringen des Jods mit dem Metall, oft schon bei gewöhnlicher Temperatur, wie beim Quecksilber, unter Entwicklung von Wärme und bisweilen von Feuer, welches durch den Joddampf violett gefärbt erscheint. Kalium, Natrium. — 2. Beim Zusammenbringen derjenigen Metalle mit Jodwasserstoff, die in der Affinität zum Jod den Wasserstoff übertreffen. — 3. Beim Hinwegleiten des Joddampfs über in einer Röhre glühende Metalloxyde, deren Metalle, wie Kalium, Natrium, Blei und Wismuth, größere Affinität gegen das Jod, als gegen den Sauerstoff, haben, welcher dabei in Gasgestalt ausgetrieben wird. — 4. Beim Zusammenbringen des Jodwasserstoffs mit Metalloxyden, wo sich theils bei gewöhnlicher Temperatur (Bleioxyd), theils durch die Krystallisation (Kali), theils beim Erhitzen (Zinkoxyd), trocknes Jodmetall und Wasser erzeugt.

Alle Jodmetalle sind ohne metallisches Ansehen, zum Theil sehr schön gefärbt. Ihr spec. Gew. ist oft niedriger, als das mittlere spec. Gew. ihrer Bestandtheile (Kalium, Blei, Kupfer, Silber). BOULLAY.

Beim Erhitzen für sich bleiben die meisten Jodmetalle unzersetzt; Gold, Platin und Palladium verlieren ihr Jod. — Die Jodalkalimetalle sind in der Glühhitze flüchtiger als die Chlormetalle. BUNSEN (*Ann. Pharm.* 138, 264; *J. B.* 1866, 766). — Bei Luftzutritt geglüht, verwandeln sich die meisten Jodmetalle unter Entwicklung des Jods vollständig oder theilweise in Oxyde, jedoch nicht die Jodverbindungen des Kaliums, Wismuths, Bleis und Silbers. Chlor zersetzt sie in der Glühhitze in Chlormetalle und in Jod oder Chlorjod. H. DAVY. Brom wirkt eben so. Auch Chlorwasser macht aus ihnen Jod frei. Salzsäuregas zersetzt sie in der Glühhitze in Jodwasserstoffgas und Chlormetall. — Concentrirte Schwefel- und Salpetersäure und zweifach-schwefels. Kali zersetzen beim Erhitzen alle Jodmetalle in Jod, welches sich in violetten Dämpfen (die mit Stärkekleister befeuchtetes Papier bläuen) entwickelt, und schwefels. oder salpeters. Metalloxyd. Bei der Salpetersäure entwickelt sich hierbei Untersalpetersäure und bei der Schwefelsäure und dem zweifach-schwefels. Kali schweflige Säure, und bisweilen auch Schwefelwasserstoff. Vitriolöl oder zweifach-schwefels. Kali mit Braunstein, Bleihyperoxyd oder chroms. Kali bewirken dieselbe Zersetzung, aber ohne Entwicklung schwefliger Säure (I, 2, 308). — Eine mit Kupferoxyd gesättigte Perle von Phosphorsalz färbt bei Zusatz eines Jodmetalls die Löthrohrflamme schön grün. BERZELIUS. — Jodmetalle, mit Vitriolöl und Schwefelkohlenstoff geschüttelt, färben diesen amethystroth. — Die Jodalkalimetalle werden auf trocknem Wege zersetzt, theilweise schon in der Kälte durch Arsensäure, Chromsäure, chroms. Kali, Molybdänsäure, Wolframsäure, Eisenchlorid, Eisenoxydsalze, Ferridcyankalium, Kupferoxydsalze; in höherer Temperatur durch Antimonsäure, Zinnsäure, Titansäure, Uransäure; geschmolzene wasserfreie Phosphorsäure oder Metaphosphorsäure bewirken stürmische Jodentwicklung unter Flammenerscheinung, letztere auch Jodwasserstoffbildung; Kieselsäure und Borsäure bewirken bei Luftzutritt in der Hitze ebenfalls Zersetzung. SCHÖNBEIN (*Pogg.* 78, 513; *J. B.* 1849, 252). — Beim Erhitzen mit schwefels. Kalk entstehen schwefels. Alkali und freier Kalk. Durch Erhitzen mit Manganhyperoxyd, Mennige, Bleihyperoxyd, Kupferoxyd, Eisenoxyd wird das Jod ausgetrieben. DOVERI u. STEFANELLI (*Cimento* 6, 289; *J. B.* 1857, 123). — Durch

Erhitzen mit verschiedenen Ammoniak-, Kali-, Natron-, Kalk-, Magnesiasalzen verlieren die Jodalkalimetalle Jod. UBALDINI (*Cimento* 9, 186; *J. B.* 1859, 96).

Die meisten Jodmetalle lösen sich vollständig in Wasser. Alkalimetalle, Eisen, Kobalt, Nickel. Einige zerfallen mit Wasser zu Oxyd und Jodwasserstoffsäure, Zinn, oder zu Oxyjodür und einer Lösung von Jodmetall in wässriger Jodwasserstoffsäure, Antimon, Tellur.

Wässrige Jodmetalle mit Inbegriff des Jodammoniums. Sie entstehen beim Auflösen eines Jodmetalls in Wasser, beim Zusammenbringen von Jod mit Metall und Wasser, oder von Jodwasserstoff mit einem Metalloxyd oder einem Metall, in letzterem Fall unter Entwicklung von Wasserstoffgas. — Bei abgehaltener Luft abgedampft, lassen sie meistens trockne Jodmetalle, welche sich zum Theil schon vor der völligen Verjagung des Wassers krystallisch ausscheiden; die Jodverbindungen der Erdalkalimetalle jedoch zerfallen beim Abdampfen in Erden und verdampfenden Jodwasserstoff. — Ozon und Wasserstoffhyperoxyd scheiden aus der Lösung Jod ab. — Aus Jodalkalien wird beim Zusammenreiben mit Borsäure oder mit salpeters. Ammoniak unter Luftzutritt oder beim Erhitzen damit in concentrirter wässriger Lösung Jod ausgeschieden. UBALDINI. Sehr wenig Chlor färbt durch nur theilweise Zersetzung und Abscheidung von Jod, welches sich im überschüssigen wässrigen Jodmetall zur gelben oder braunen, Stärkekleister bläuenden Flüssigkeit löst; etwas mehr Chlor, genügend um sich mit allem Metall zu Chlormetall zu verbinden, scheidet das Jod vollständig ab; noch mehr Chlor verwandelt das abgeschiedene Jod unter blasserer Färbung der Flüssigkeit in Dreifach-Chlorjod, welches Stärkmehl nicht mehr bläut und mit dem gebildeten Chlormetall häufig eine Verbindung eingeht. — Vitriolöl und stärkere Salpetersäure, so wie salpetrige und Untersalpetersäure färben die Lösungen gelb und braun, durch Bildung jodhaltiger Jodwasserstoffsäure und scheiden bei größerer Menge und Concentration Jod aus, welches bei höherer Temperatur zum Theil in violetten Dämpfen entweicht. Beigemengtes Stärkmehl wird auch bei großer Verdünnung gebläut; bei Anwendung von Vitriolöl dauerhaft, von Salpetersäure, besonders wenn sie in größerer Menge zugesetzt ist, vorübergehend. Hält das Vitriolöl schweflige Säure, welche vorzüglich im rauchenden vorkommt, so bewirkt es keine Bläuung, selbst bei großem Ueberschuß. Hält eine jodhaltende Flüssigkeit viel organische Materie, welche mit dem Vitriolöl schweflige Säure bilden kann, z. B. Urin, so muß sie mit Wasser verdünnt werden, wenn sie mit Stärkmehl und Vitriolöl die Bläuung geben soll. DUPASQUIER (*J. Pharm.* 28, 218). — Hält die Lösung ein jods. Salz beigemischt, so bewirken die meisten Säuren Bräunung oder Abscheidung von Jod, weil sie Jodwasserstoffsäure abscheiden und dadurch die wechselseitige Zersetzung derselben mit der Jodsäure befördern. — Die Abscheidung des Jods und Bräunung des Stärkmehls erfolgt auch, wenn der Lösung neben Salzsäure ein Zinnoxyd-, Eisenoxyd- oder Kupferoxydsalz oder ein chroms. Salz zugefügt wird. — Auch wenn man die Lösung des Jodmetalls mit Kleister übergießt, in erstere den —Pol, in letzteren den +Pol einer kleinen Volta'schen Batterie leitet, erfolgt Bläuung des Stärkmehls in der Nähe des + Drathes, selbst wenn die Flüssigkeit viel mehr Brom- und Chlormetall, als Jodmetall gelöst enthält. STEINBERG (*J. pr. Chem.* 25, 388). — Hält die wässrige Lösung eines Jodmetalls nur $^1/_{10000}$ Jod, so färbt sie bei Zusatz von Salpetersalzsäure verdünnten Stärkekleister noch stark blau; bei $^1/_{100000}$ Jod ist der Niederschlag violett, bei $^1/_{200000}$ rosenroth und bei $^1/_{500000}$ zeigt sich erst nach einigen Stunden eine blaßrosenrothe Färbung. HARTING (*J. pr. Chem.* 22, 46). — Hält die Lösung zugleich viel Chlormetall, so läßt sich die blaue Färbung des Stärkmehls durch Salpetersäure schwierig erhalten, weil sich Chlorjod bildet; hier dient eine Auflösung von Stärkmehl in wenig kochender verdünnter Schwefelsäure, der Lösung des Hydriodsalzes zugefügt,

wozu dann unter Schütteln Chlorwasser in sehr kleiner Menge gefügt wird. Berzelius. — Zur Erkennung sehr geringer Mengen eines wässrigen Jodmetalls wendet man statt Chlor zweckmäßiger Eisenchlorid an, welches man mit der Flüssigkeit erhitzt, oder man leitet nach Grange (*Compt. rend.* 33, 627; *J. B.* 1851, 619) einige Blasen salpetersäurefreier Untersalpetersäure in die zu untersuchende Flüssigkeit; oder man vermischt mit Stärkekleister, säuert mit Salpetersäure an und setzt salpetrigs. Kali zu. Price (*Chem. Soc. Qu. J.* 4, 155; *J. B.* 1851, 620). — Statt des Stärkekleisters dient zur Erkennung auch Schütteln der in geeigneter Weise mit einem der obigen jodausscheidenden Mittel behandelten Flüssigkeit mit Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, welche das Jod aufnehmen und durch violette oder röthliche Färbung erkennen lassen oder, wenn größere Mengen sehr verdünnter Flüssigkeit zu untersuchen sind, zur Concentration des Jodgehalts dienen, indem man ihnen durch Schütteln mit wässrigem Alkali das Jod entzieht; die dadurch erhaltene, nöthigenfalls durch Abdampfen concentrirte Lösung prüft man dann durch Zusatz von Säure und Stärkekleister auf einen Jodgehalt. — Die Alkalisalze organischer Säuren hindern die Abscheidung von Jod durch Oxydationsmittel (salpetrigs. oder jods. Kali und verdünnte Säuren). Meissner (*Unters. über den Sauerstoff*, Hannover 1863, 244; *J. B.* 1863, 153).

Die wässrigen Jodmetalle fällen Wismuthoxydsalze braun, Bleioxydsalze pomeranzengelb, Kupferoxydulsalze und auch die Kupferoxydsalze, besonders bei Zusatz von schwefliger Säure, schmutzig weiß, Quecksilberoxydulsalze grüngelb, Quecksilberoxydsalze scharlachroth, Silberoxydsalze gelbweiß, Goldoxydsalze citrongelb, Platinoxydsalze, nach vorangegangener dunkelbraunrother Färbung, braun und Palladiumoxydulsalze, auch bei sehr großer Verdünnung, schwarz. Alle diese Niederschläge sind Jodmetalle; mehre derselben lösen sich in einem Ueberschuß des Jodmetalles; der Silberniederschlag ist in Salpetersäure und Ammoniak unlöslich.

Die wässrigen Jodmetalle lösen große Mengen Jod auf. Möglichst concentrirte Jodkaliumlösung löst nach Stas nahezu ihr vierfaches Gewicht Jod zu Kaliumsuperjodid, scheidet aber auf Wasserzusatz den größten Theil davon wieder aus. Man betrachtete diese Lösungen, die nach Baup die doppelte Jodmenge enthalten sollten [wohl in verdünntem Zustande], wie die festen Jodmetalle, als *Mehrfach-Jodmetalle* oder *hydriodige Salze.* Da aber der Jodgehalt von der Concentration der Flüssigkeit abhängt und da nach Baudrimont (*Compt. rend.* 51, 827; *J. B.* 1860, 94) und Dossius u. Weith (*Züricher Naturf. Ges.* 1868, 258; *Zeitschr. Chem.* 12, 379) durch Schwefelkohlenstoff und andere Lösungsmittel, nach Letzteren auch durch einen durchgeleiteten Luftstrom das Jod entzogen wird, so sind sie nicht als chemische Verbindungen im engeren Sinne zu betrachten. Dies gilt nach S. M. Jörgensen für wässriges Kaliumsuperjodid. Da aber weingeistiges Jodkalium das in weingeistigem Jod gelöste Kupferjodür durch Bildung von Kaliumsuperjodid und Fällung von Kupferjodür zersetzt, so ist weingeistiges Kaliumsuperjodid als Verbindung aufzufassen. S. M. Jörgensen (*Deutsche Ges. Ber.* 2, 464). — Die von Piffard für Mehrfach-Jodmetalle gehaltenen Bleiniederschläge PbJ^4 und PbJ^6, die mit diesen Flüssigkeiten erhalten werden, sind Gemenge von Jod und Jodblei. Dossius u. Weith.

Sehr viele Jodmetalle absorbiren Ammoniakgas nach bestimmten Verhältnissen.

Einige Metalle bilden Verbindungen mit Jod und Sauerstoff, *Oxyjodüre* (Antimon, Tellur), und mit Jod und Schwefel *Sulphojodüre* (Wismuth, Zinn).

Die Jodmetalle sind mit einander verbindbar; diese Verbindungen lassen sich mit Bonsdorff als *Jodsalze* betrachten.

F. Das Jod verbindet sich mit mehreren organischen Stoffen, wie mit Stärkmehl, Weingeist, Aether, Oelen, Cyan u. s. w.

Der vorstehende Theil der 2. Abth. des I. Bandes ist von H. Ritter, der zunächst folgende von K. Kraut bearbeitet.)

NEUNTES KAPITEL.

BROM.

Brom überhaupt:

BALARD. *Ann. Chim. Phys.* 32, 337; *Schw.* 48, 61; *Pogg.* 8, 114, 319 u. 461; *N. Tr.* 14, 1, 80; *Kastn. Arch.* 9, 231. — *Bibl. univ.* 58, 372; *J. pr. Chem.* 4, 165.
LIEBIG. *Schw.* 48, 106; 49, 102.
A. VOGEL. *Kastn. Arch.* 10, 119.
LÖWIG. *Das Brom und seine chemischen Verhältnisse*, Heidelberg 1829. — *Mag. Pharm.* 23, 11; 33, 6. — *Pogg.* 14, 485. — *Repert.* 29, 261.
DELARIVE. *Ann. Chim. Phys.* 35, 160; *Pogg.* 10, 307; *Kastn. Arch.* 11, 387.
BERZELIUS. *Pogg.* 14, 164.
STAS. *Unters. über die Gesetze der chem. Proport. und über die Atomgewichte*, deutsch von ARONSTEIN. Leipzig 1867.
Unterbromige Säure: W. DANCER. *Chem. Soc. J.* 15, 477; *Ann. Pharm.* 125, 237; *J. B.* 1862, 72.
Bromsäure: SERULLAS. *Ann. Chim. Phys.* 45, 203. — RAMMELSBERG. *Pogg.* 52, 79; *J. pr. Chem.* 22, 364. — *Pogg.* 55, 63; *J. pr. Chem.* 25, 225. — H. KÄMMERER. *J. pr. Chem.* 85, 452; *J. B.* 1862, 75. — *J. pr. Chem.* 90, 190; *J. B.* 1863, 154; ausführl.: *Pogg.* 138, 390.
Bromphosphor: H. ROSE. *Pogg.* 28, 550. — GLADSTONE. *Phil. Mag.* [3] 35, 345; *J. pr. Chem.* 49, 40; *J. B.* 1849, 243. — BAUDRIMONT. *Bull. soc. chim.* 1861, 118; *Ann. Chim. Phys.* [4] 2, 58; *J. B.* 1861, 138.
Brommetalle: SERULLAS. *Ann. Chim. Phys.* 38, 318; *N. Tr.* 18, 2, 170; Ausz. *Pogg.* 14, 111. — O. HENRY. *J. Pharm.* 15, 49; *N. Tr.* 20, 1, 165; *Kastn. Arch.* 16, 138. — BERTHEMOT. *Ann. Chim. Phys.* 44, 382; *J. Pharm.* 16, 648; *Br. Arch.* 37, 322.

Von βρῶμος, Gestank. — 1826 von BALARD in der Mutterlauge des Seewassers entdeckt.

Vorkommen. Als Bromsilber (Bromyrit) mit 42,6 Proc., als Chlorbromsilber (Embolit, Megabromit und Microbromit) mit 7,92 bis 33,82 Proc. Brom in Chili, Mexiko, Honduras und zu Huelgoeth in der Bretagne. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 77, 417; 79, 164). DOMEYKO. BREITHAUPT. — Im schlesischen Zinkerz in sehr kleiner Menge. MENZEL u. COCHLER (*Kastn. Arch.* 12, 252; 13, 336). — In Mineralwässern, Salzsoolen, im Seewasser, vielen Steinsalz und in den Staßfurther Salzen, wohl in Verbindung mit Natrium, Calcium oder Magnesium.

Bromhaltige Salzsoolen und Mineralwässer (alphabetisch): Aachen (Schwefelquellen), LIEBIG (*J. B.* 1851, 651); Albano, RAGGAZZINI (*J. Chim. méd.* 11, 360); Alexisbrunnen von Alexisbad, BLEY; Anderton in Cheshire, NORTHCOTE (*J. B.* 1857, 727); Baden im Canton Aargau, LÖWIG; Balaruc, FIGUIER u. MIALHE (*J. B.* 1847 u. 1848, 1006); Bassen in Siebenbürgen, FOLBERTH (*J. B.* 1855, 844); Beringer Bad am Harz, BLEY (*Br. Arch.* 25, 67); Bex in der Schweiz, MORIN (*J. Pharm.* 27, 84); Blèville, E. MARCHAND u. LEUDET (*J. B.* 1860, 838); Bocklet (Stahlquelle), KASTNER (*Kastn. Arch.* 12, 256); Bourbonne, DESFOSSES (*J. Pharm.* 13, 252 u. 533), FIGUIER u. MIALHE (*J. B.* 1847 u. 1848, 1006); Burtscheid, WILDENSTEIN (*J. B.* 1862, 810); Caledoniaquelle, Canada, STERRY HUNT (*J. B.* 1850, 629); Ceneda, Provinz Treviso (St Gotthardsquelle), BIZIO (*J. B.* 1860, 837); Cheltenham (Pitvillewasser und Royal Old Wells), ABEL u. ROWNEY (*J. B.* 1847 u. 1848, 1010); Christian Malford bei Chippenham, A. W. HOFMANN (*J. B.* 1860, 842); Colberg (Soole), BAUCK (*J. B.* 1860, 831); Csiz in Ungarn, FELIX (*J. B.* 1863, 894), Dessa Molong auf Java, v. BAUMHAUER (*J. B.*

1862, 821); Drohobycz in Galizien, TOROSIEWICZ (*Repert.* 34, 8; 36, 169); Druskeniki, Rußland, BJÖRKLUND u. CASSELMANN (*J. B.* 1867, 1043); Dürrenberg, MEISSNER (*Schw.* 48, 253); SCHARF (*J. pr. Chem.* 10, 1); Dürrheim, FROMHERZ, WALCHNER (*Schw.* 48, 253); Egestorffshall bei Hannover (Soole), LENSSEN (*J. B.* 1860, 831); Ems (Felsenquelle Nr. 2), FRESENIUS (*J. B.* 1866, 991); Fachingen, FRESENIUS (*J. B.* 1867, 1034); Frankenhausen in Thüringen (Soole), KROMAYER (*J. B.* 1863, 890); Friedrichshall (Bitterwasser), LIEBIG (*J. B.* 1847 u. 1848, 1003); Gazost in den Pyrenäen, O. HENRY (*J. B.* 1857, 726); Gmunden (Hallstädter Soole), v. ERLACH; Godelheim, HIMLY; Göttingen (Rohns' Soole), A. PFLUGHAUPT (*Dissert.*, Göttingen 1863); Hall in Oesterreich (Kropfwasser), HOLGER; Hall bei Kremsmünster in Oesterreich, NETWALD (*J. B.* 1853, 711); Hall in Tyrol (Soole), LUDWIG (*Zeitschr. Phys. Math.* 2, 417); L. BARTH (*J. B.* 1866, 993); Halle an der Saale (Soole), MEISSNER (*Schw.* 48, 109); Hallstadt in Oberösterreich (Soole), SCHRÖTTER (*J. B.* 1860, 836); Hambach, KASTNER; Heilbrunn in Oberbayern (Adelheidsquelle), FUCHS, BAUER, PETTENKOFER (*J. B.* 1851, 654); Heldrungen in Thüringen (Soole), BLEY (*J. B.* 1863, 890); Hingham in Nordamerika, HAYES; Homburg v. d. Höhe, LIEBIG (*Ann. Pharm.* 42, 145), (großer Badebrunnen) MATTHIAS, (Kaiserbrunnen) J. HOFFMANN (*J. B.* 1856, 771), FRESENIUS, (Ludwigsbrunnen, Elisabethenquelle) FRESENIUS (*J. B.* 1863, 886; 1864, 887); Hubertusbrunnen, BAUER; Ischl (Soole), v. ERLACH; Jahorowitz in Mähren, EHRMANN (*J. B.* 1850, 624); Jaxtfeld, FROMHERZ (*Schw.* 48, 253); Karlsbad, PLEISCHL (*Zeitschr. Phys. v. W.* 4, 93); GÖTTL (*J. B.* 1856, 772); Karlshafen (Soole), SOMMER (*J. B.* 1858, 795); Kempten (Salzbrunnen), VOGEL; Kenahwa in Nordamerika, EMMET; Kissingen (Rakoczy und Pandur), FICINUS (*J. pr. Chem.* 5, 321); LIEBIG (*J. B.* 1856, 766) u. A.; Kösen, MEISSNER (*Schw.* 48, 253); Krankenheil bei Tölz, FRESENIUS, WITTSTEIN (*J. B.* 1853, 709); Kreuznach (Karlshaller Brunnen und Elisenquelle), OSANN, (Theodorshaller Soole) LIEBIG (*Schw.* 48, 106); Lavey, BAUPP; Lilla Edet in Schweden, BERLIN (*J. B.* 1865, 939); Louisville in Kentucky (artesischer Brunnen), J. L. SMITH (*J. B.* 1859, 848); Lüneburg (Soole), STROMEYER, A. PFLUGHAUPT; Luhatschowitz in österr. Schlesien, PLANIOWA, FERSTL (*J. B.* 1853, 712); Marienbad, KERSTEN; Marston in Cheshire, NORTHCOTE (*J. B.* 1857, 727); Mergentheim, LIEBIG (*J. B.* 1857, 766); Mondorff bei Luxemburg, VAN KERCKHOFF (*J. B.* 1847 u. 1848, 1003); Monfalcone bei Triest, v. HAUER (*J. B.* 1858, 797); Nauheim (Soole), TÜNNERMANN (*Schw.* 49, 249); (Soolsprudel) BROMEIS (*J. B.* 1847 u. 1848, 1001); Neuhaus (Soolbad an der Saale), STREBER; Niederbronn im Elsaß, FIGUIER u. MIALHE (*J. B.* 1847 u. 1848, 1006), KOSMANN (*J. B.* 1850, 627); Niederselters, FRESENIUS (*J. B.* 1867, 1034); Oeynhausen bei Rehme (Thermalsoole), G. BISCHOFF (*J. B.* 1854, 761); Offenau, FROMHERZ (*Schw.* 48, 253); Orb in Unterfranken, RUMMEL (*J. B.* 1856, 769), SCHERER (*J. B.* 1857, 722); St. Petersburg (artes. Brunnen), H. STRUVE (*J. B.* 1865, 939); Püllnaer Bitterwasser, FICINUS (*J. pr. Chem.* 10, 193); Purton in Wiltshire, VÖLCKER (*J. B.* 1861, 1111); Pyrmont, STROMEYER, FRESENIUS (*J. B.* 1865, 929); Rappenau (Soole), GEIGER (*Mag. Pharm.* 16, 207; 17, 57), FROMHERZ (*Schw.* 48, 253); Rehme, ASCHOFF (*Br. Arch.* 20, 148); Reichenhall in Oberbayern (Soole), BUCHNER jun. (*J. B.* 1850, 623), LIEBIG (*J. B.* 1866, 991); Ronneby in Schweden, HAMBERG (*J. B.* 1860, 842); Rosenheim, A. VOGEL; Rotenfels, WALCHNER (*Mag. Pharm.* 17, 56); Saidschütz (Hauptquelle), BERZELIUS; Sales in Piemont, FERRARIO, BIZIO (*J. B.* 1860, 838); Salins im Juradepartement (Soole), DESFOSSES (*J. Pharm.* 13, 252 u. 533), REVEIL (*J. B.* 1861, 1108); Salzbrunn bei Kempten, LIEBIG (*J. B.* 1858, 795); Salzderhelden, Salzgitter (Soole), STROMEYER; Salzschlirf bei Fulda, LEBER (*J. B.* 1849, 614); Salzuflen, BRANDES (*Br. Arch.* 20, 145); Sandefjord in Norwegen, A. u. H. STRECKER (*J. B.* 1854, 770); Saxon in Wallis nach O. HENRY (*J. B.* 1856, 774); Schönebeck (Soole), HERMANN (*Schw.* 49, 101); Soden in Nassau (versch. Quellen), CASSELMANN (*J. B.* 1861, 1095); Soden im Spessart, MOLDENHAUER (*J. B.* 1856, 769); Spalato in Dalmatien, VIERTHALER (*J. B.* 1867, 1040); Staraja Russa, C. SCHMIDT (*J. B.* 1854, 772); Starasol in Galizien, TOROSIEWICZ (*Repert.* 34, 8); Stolypin in Rußland, C. SCHMIDT (*J. B.* 1867, 1042); Sülbeck, STROMEYER (*Schw.* 49, 249; Sülz in Mecklenburg, VIRCK (*J. B.* 1862, 813); Sülze bei Celle, KR.; Syrakuse am Onondagasee, GÖSSMANN (*J. B.* 1866, 1001); Sztojka in Siebenbürgen, J. WOLFF (*J. B.* 1867, 1039); Tarentum in Pennsylvanien (Bohrloch), STIEREN (*J. B.* 1861, 1112); Varennes in Canada, STERRY HUNT (*J. B.* 1851, 670); Weilbach in Nassau, WILL (*J. B.* 1851, 651), FRESENIUS (*J. B.* 1861, 1093); Werl in Westphalen, KERSTEN (*Schw.* 49, 490); Wiesbaden (Kochbrunnen), KASTNER (*Kastn. Arch.*

9, 383), Lade (*J. B.* 1847 u. 1848, 1004), Fresenius (*J. B.* 1850, 623); verschiedene andere Wiesbadener Quellen, Carl, Kerner (*J. B.* 1857, 721), Vollbracht u. A. (*J. B.* 1859, 835); Wheelock in Cheshire, Northcote (*J. B.* 1857, 727); Wildegg, Bauer, Löwig; Wimpfen, Fromherz, Kastner; Winsford in Cheshire, Northcote (*J. B.* 1857, 727). — Nach E. Marchand (*J. Pharm.* [3] 17, 356; *J. B.* 1850, 267) im Trinkwasser von Fécamp, und, gleichfalls neben Jod, im Regen- und Schneewasser (*Compt. rend.* 31, 495; *J. B.* 1850, 269).

Seewasser, Brom haltend: Wasser des Mittelländischen Meeres, Balard; aus dem Meerbusen von Triest, Specz (*Pogg.* 10, 510); Nordseewasser, Stromeyer (*Schw.* 49, 249); Ostseewasser, Wöhler u. Kindt (*Pogg.* 10, 509), Kastner; aus dem Canal Daubeny. Das Wasser des todten Meeres, in welchem schon Hermbstädt (*Pogg.* 8, 476), C. G. Gmelin (*Mag. Pharm.* 17, 57) und später viele Andere Brom fanden, hält nach Terreil (*J. B.* 1866, 985) an der Oberfläche von 0,0176 bis zu 0,4568 Proc. wechselnde Mengen, in einer Tiefe von 300 Metern 0,7093 Proc. Brom. Im Uebrigen weisen alle neueren Analysen des Seewassers, einerlei wo geschöpft, einen Bromgehalt nach, dessen Menge nach v. Bibra (*Ann. Pharm.* 78, 90; *J. B.* 1850, 620) im stillen und atlantischen Ocean im Mittel 0,04 Proc. Bromnatrium entspricht.

Alle Seegewächse des mittelländischen Meeres, so wie der Varec, halten Brom, Balard; auch die Seepflanzen an der holländischen Küste. Sarphati (*Repert.* 59, 314). Die Asche von *Fucus crispus* hält Brom, Fordos u. Gélis (*N. J. Pharm.* 3, 116; die von *Fucus vesiculosus* hält 0,682 Proc. Brom. Marsson (*N. Br. Arch.* 66, 281; *J. B.* 1851, 320). — Auch in Seethieren findet sich Brom, namentlich in *Janthina violacea*, Balard; in mehreren Arten von *Rhizostoma* und *Cyana*, in *Asterias rubens*, *Crognon vulgare*, *Mytilus edulis* und *Pleuronectes Flesus*, in welchen das Brom viel mehr beträgt, als das Jod, Sarphati; im Meerschwamm, Hermbstädt, Jonas (*Br. Arch.* 21, 45), Nadler (*J. B.* 1862, 64), und im Schwammstein. Hermbstädt (*Pogg.* 10, 627). Auch gesalzene schottische Häringe, Jonas (*Ann. Pharm.* 26, 346) und Leberthran (VII, 1244) halten Brom. — Desgleichen die Oscillarien aus den Thermen von Dax. Meyrac (*Compt. rend.* 30, 475; *J. B.* 1850, 268). — Findet sich im Chilisalpeter. Grüneberg (*J. pr. Chem.* 60, 172). — Findet sich nach Duflos (*N. Br. Arch.* 49, 29; *J. B.* 1847 u. 1848, 379) in den schlesischen Steinkohlen, nach Mène (*Compt. rend.* 30, 612; *J. B.* 1850, 268) im Ammoniakwasser der Gasanstalten, nach Merck (*Repert.* 31, 454) und Geiger zuweilen im käuflichen Salmiak, endlich nach Grange (*Compt. rend.* 34, 332; *J. B.* 1852, 342) im normalen menschlichen Harn.

Darstellung. Aus der von den krystallisirbaren Salzen möglichst befreiten Mutterlauge, entweder des Seewassers, der Staßfurther Kalisalze, der Schönebecker Salzsoole oder ähnlicher bromhaltiger Flüssigkeiten. 1. *Im Kleinen, zur Auffindung des Broms geeignet.* Man leitet durch die Flüssigkeit so lange Chlorgas, wie die gelbe Färbung der Flüssigkeit noch zunimmt, wobei man einen Ueberschuß von Chlor, welcher Chlorbrom bilden würde, vermeidet. Man schüttelt die Flüssigkeit mit Aether, welcher sich durch Aufnahme von Brom hyacinthroth färbt, decantirt ihn, entzieht ihm durch wässriges Kali das Brom, dampft die Flüssigkeit, welche Bromkalium und broms. Kali hält, zur Trockne ab (glüht den Rückstand, um zugleich gebildeten Bromkohlenstoff zu zerstören, Löwig), mengt den Rückstand mit Braunstein, destillirt ihn mit Vitriolöl, welches mit seinem halben Gewicht Wasser verdünnt ist, in eine Vorlage, in deren Wasser der Hals der Retorte taucht, trennt das Brom von der darüberstehenden wässrigen Flüssigkeit, und entwässert es völlig durch Destillation über Chlorcalcium. Balard. — Hält die Flüssigkeit, aus der das Brom abgeschieden werden soll, zugleich ein Jodmetall, so hat man zuerst durch ein Kupferoxydsalz das Jod als Kupferjodür zu fällen. Balard.

2. *Im Großen.* Man entwickelt das Brom in der Mutterlauge selbst, indem man sie mit Braunstein und Salzsäure, oder mit Braunstein und Schwefelsäure in einem Destillirapparat erwärmt. Das übergehende Brom wird unter Wasser aufgefangen, vom Wasser getrennt und durch Rectifi-

ciren vom zugleich gebildeten Chlorbrom, welches zuerst übergeht, sowie vom Bromkohlenstoff befreit, welcher sich in den letzten Antheilen des Destillats findet. Zum Schutz für die Arbeiter läßt man die nicht verdichteten Bromdämpfe über Eisendrehspäne streichen, welche sie unter Bildung von, weiter zu verarbeitendem, Eisenbromür aufnehmen. — Halten die Lösungen nicht mehr als 5 Proc. freie Salzsäure oder entsprechend freie Schwefelsäure, so wird durch Braunstein kein Chlor, wohl aber, bei genügend Braunstein, alles Brom in Freiheit gesetzt. Falls aber bei größerem Säuregehalt aus den vorwiegend vorhandenen Chlormetallen örtlich Chlor frei geworden, so zerlegt dieses das noch unzersetzt gebliebene Brommetall, welchem es auf seinem Wege begegnet, unter Bildung von Chlormetall und freiem Brom. Staßfurther Fabrikationsmethode, im Kleinen wohl zuerst von Mohr (*Ann. Pharm.* 22, 66) angewandt, welcher folgende Vorschrift gab. Man erhitzt etwa 4 Liter Kreuznacher Mutterlauge, 30 Gr. Braunstein und 180 Gr. conc. käufliche Salzsäure in einem kurzhalsigen Kolben mit Kühlrohr, bis die Dämpfe farblos erscheinen; mit dem Brom geht zwar Salzsäure, aber kein Chlor über, weil die Flüssigkeit nicht concentrirt genug ist.

3. Man erhitzt die Chlor- und Brommetalle haltende Flüssigkeit mit Schwefelsäure, nicht bis auf 126°, wobei Salzsäure, aber bei richtiger Behandlung fast gar keine Bromwasserstoffsäure entweicht, läßt die schwefels. Salze auskrystallisiren und destillirt die rückständige Flüssigkeit mit Braunstein und Schwefelsäure, wobei man auf 84 Th. Soolmutterlauge 40 Th. Braunstein, 65 Th. Kammersäure anwendet und 4 Th. Brom erhält. Schönebecker Verfahren. Hermann, d. ältere (*Schw.* 49, 101; *Pogg.* 13, 175; 14, 625). M. Hermann (*J. pr. Chem.* 60, 285).

Früher kochte man zur Umwandlung von Brommagnesium in Bromcalcium die Mutterlaugen [der Soole von Salins, Desfosses (*J. Pharm.* 13, 252)] zunächst mit Kalkmilch, wohl weil man beim Abdampfen des Brommagnesiums Verlust an Bromwasserstoff befürchtete. S. auch Löwig (*a. a. O.*) — Leisler (*Mechan. Mag.* 1865, 380; *J. B.* 1866, 846) wendet statt des Braunsteins zweifach-chroms. Kali zur Abscheidung des Broms an. Das Verf. von Paraf u. Wanklyn s. *Bull. soc. chim.* [2] 7, 89; *J. B.* 1867, 900, auch I, 2, 285.

Halten Flüssigkeiten, wie die Mutterlaugen des Varecs, Jod und Brom, so fällt man das Jod entweder durch Chlor und destillirt die übrige Flüssigkeit mit Braunstein und Vitriolöl, Balruel, Bussy (*J. Pharm.* 23, 19; *J. pr. Chem.* 13, 251), oder man fällt das Jod durch salpetrige Schwefelsäure, entfernt es durch Schütteln mit käuflichem Benzol von über 120° Siedpunct und scheidet das Brom aus der eingeengten Mutterlauge (*Rapp. de l'expos.*, Paris 1868, 7, 128).

Bei der Darstellung von Brom aus Schönebecker Mutterlauge, auch aus Staßfurther Salzen, geht beim Rectificiren nach dem Brom ein schweres Oel über, welches durch Schütteln mit Kalilauge vom aufgelösten Brom befreit und als farblose Schicht erhalten wird. Dieses Oel läßt bei —20° Bromoform (IV, 272; *Suppl.* 34) auskrystallisiren, die Mutterlauge, mit 94,12 Proc. Br, 0,44 H, 5,44 C, ohne constanten Siedpunct, ist anscheinend ein Gemenge von Bromoform und Bromkohlenstoff. S. über dieses Oel IV, 685; ferner M. Hermann (*J. pr. Chem.* 60, 285. — *Ann. Pharm.* 95, 211); Poselger (*Pogg.* 71, 297).

Dem Brom beigemischtes Chlor läßt sich nach Berzelius durch Waschen mit Wasser nur zum Theil entfernen. Um aus solchen (Chlorbrom haltenden) Gemengen das Brom zu scheiden, versetzt man mit überschüssigem Barytwasser, verdampft, erhitzt den trocknen Rückstand zum Glühen und zieht mit Weingeist aus, welcher allein das Brombarium löst. S. Piria (*J. Chim. méd.* [2] 4, 65); Berzelius (*Jahresber.* 16, 278).

Stas bereitet das zu den Atomgewichtsbestimmungen dienende Brom durch Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Gemenge, entweder von Bromkalium und broms. Kali oder von Brombarium und broms. Baryt, destillirt, fängt es in einer Lösung von Bromkalium oder Bromcalcium auf und fällt mit Wasser, wobei etwa vorhandenes Chlor (neben viel Brom) im wässrigen Brommetall gelöst bleibt. Zum Trocknen des Broms dienen Bromcalcium, wasserfreie Phosphorsäure, endlich noch geglühter und

gepulverter Baryt, von welchem man das Brom vor dem Destilliren abgießt. — Das im käuflichen Brom vorhandene Jod wird bei Reinigung des Bromkaliums entfernt, indem man das unter das spec. Gew. des Schwefelkohlenstoffs verdünnte wässrige Bromkalium zu 1/4 mit Bromwasser vermischt bis zur Fällung und Wiederauflösung des Jods und bis die anfangs braune Lösung durch Bildung von Bromjod blaß orangegelb geworden ist. Man setzt jetzt die übrigen 3/4 der Bromkaliumlösung hinzu und nimmt das freigewordene Jod durch wiederholtes Schütteln mit Schwefelkohlenstoff fort.

PIERRE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 20, 45) destillirt käufliches Brom über chlorfreiem Manganhyperoxyd bei 80 bis 90°, wäscht mit viel Wasser, wiederholt diese Behandlung noch 2 Mal und rectificirt 3 Mal über Chlorcalcium. Oder Er verwandelt käufliches Brom in broms. Kali, reinigt und glüht dieses und gewinnt das Brom durch Destillation mit chlorfreiem Manganhyperoxyd und Vitriolöl. Das so gereinigte Brom benutzte Er zur Bestimmung des Siede- und Erstarrungspunctes; s. unten.

Eigenschaften. Sehr dünne Flüssigkeit, bei auffallendem Lichte braunroth, fast schwarz, bei durchfallendem mit hyacinthrother Farbe durchsichtig. BALARD. Bei — 20° merklich heller, bei — 50° hellrothgelb. SCHÖNBEIN (*J. pr. Chem.* 55, 154). Größere Massen lassen das Tageslicht nicht durch, dagegen das Sonnen- und Kerzenlicht mit rother Farbe. LÖWIG. Leitet nicht die Elektricität. BALARD, DE LA RIVE, SOLLY. — Spec. Gew. = 3,1872 bei 0°, J. PIERRE, QUINCKE (*Pogg.* 135, 642; *J. B.* 1868, 20), = 3,25 beim Schmelzpuncte, QUINCKE, 2,966 BALARD, 2,98 bis 2,99 bei 15°. LÖWIG. — Gefriert zwischen — 7°5 und 8°, J. PIERRE (bei — 19° LÖWIG, — 18 bis 20° SERULLAS, — 25° LIEBIG), indem es sich um 6 Proc. des Volums im flüssigen Zustande ausdehnt, PIERRE, zur stahlgrauen, dem Jod gleichenden (nach anderen Angaben zur gelbbraunen, spröden) Masse. STAS. Schmelzpunct des festen Broms — 7°32 REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 26, 274), — 21° QUINCKE. — Verdampft schnell an der Luft, siedet bei 63°, PIERRE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 20, 5; *J. B.* 1847 u. 1848, 63), bei 63° unter 0,7597 M. Druck, STAS, bei 58° unter 0,760 M., ANDREWS (*Pogg.* 75, 501; *J. B.* 1847 u. 1848, 88), bei 58°6 unter 0.7601 M., LANDOLT (*Ann. Pharm.* 116, 177), bei 47° BALARD, 45° LÖWIG. Der Dampf ist gelbroth. Dampfdichte = 5,54. MITSCHERLICH. (Rechnung = 5,5248.) — Von sehr starkem und widrigem, dem Chloroxyd etwas ähnlichen Geruche, der sich an Gegenstände, die der Dampf durchdringt, auf einige Tage befestigt. Wirkt als Dampf eingeathmet minder schädlich als Chlorgas, und läßt sich, mit viel Luft gemengt, ohne alle Beschwerde einathmen; doch verursachen größere Mengen Beklemmung, Husten, Schwindel, Nasenbluten, vermehrte Secretion der Schleimmembran und zuletzt Kopfweh, welche Zufälle höchstens 6 Stunden dauern, und durch Ammoniak und Weingeist, nicht durch Hydrothion gemildert werden. LÖWIG. — Schmeckt sehr scharf, brennend, zusammenschrumpfend und widrig. BALARD, LÖWIG. — 1 Tropfen Brom, einem Vogel durch den Schnabel gegeben, tödtet denselben. BALARD. — Das Brom ertheilt, in kleiner Menge auf die Haut wirkend, eine vorübergehende gelbe, in größerer Menge eine von heftigem Jucken begleitete und blos mit dem Abgehen der Oberhaut verschwindende, erst gelbe, dann braune Färbung. BALARD, LÖWIG. Durchfrißt bei noch größerer Menge die Haut sogleich und erregt heftige Entzündung. LÖWIG. — Zerfrißt Holz, Kork und andere organische Substanzen unter gelber Färbung derselben. BALARD. — Zerstört, gleich Chlor, rasch die Farbe der Lackmustinctur und der Indigtinctur, ohne erstere zu röthen. BALARD. Feuchtes Lackmuspapier wird durch Brom-

dampf bei kürzerer Einwirkung, oder durch verdünnte Bromtinctur zwar gebleicht, aber nimmt mit Ammoniak wieder die frühere Farbe an; an der Luft färbt es sich durch Bildung von Bromwasserstoffsäure roth. H. Reinsch (*N. Jahrb. Pharm.* 11, 269; *J. B.* 1859, 97). — Zerstört organische Geruche, Löwig, und Miasmen (*Rapport de l'expos.*, Paris 1868, 7, 120). — Färbt Stärkmehl pomeranzengelb. S. VII, 554. — Eine brennende Kerze erlischt im Bromdampfe, zeigt aber zuvor eine unten grüne, oben rothe Flamme. Balard.

Brom wirkt als 1-, 3-, 5- und 7-werthiges Element. — Atomgewicht = 79,951 (für welche Zahl bei de[illegible] [illegible]rechnungen im Handbuche die Zahl 80 gesetzt ist). Marignac (*Berze[illegible] Jahresber.* [illegible] 72) fand 1843 durch 3 Synthesen des Bromsilbers das Atomgewicht = 79,945, durch Zerlegung von Bromkalium mit salpeters. Silberoxyd = 79,968; Stas (*Unters. über Proport. u. Atomgew.*, Leipzig 1867, 220) leitet aus 2 Analysen des broms. Silberoxyds und 4 Synthesen des Bromsilbers die Zahl 79,94 ab und berechnet das Gesammtmittel von Marignac's und Seinen Versuchen zu 79,951, wobei O = 16, Ag = 107,93. Für H = 1 (O = 15,96; Ag = 107,66) wird demnach das Atomgewicht = 79,75. — Dumas (*Ann. Chim. Phys.* [3] 55, 162) hatte durch Umwandlung von Bromsilber in Chlorsilber (bei Annahme von Ag = 108, Cl = 35,5) die Zahlen 80,13 — 80,02 — 79,95 gefunden; Wallace (*Phil. Mag. J.* [4] 18, 279) durch Fällung von Arsenbromür mit salpeters. Silber (bei Annahme von As = 75, Ag = 107,97) im Mittel 79,738. Aeltere Bestimmungen, meist durch Analysen von Bromsilber, ergaben 74,608 bis 75,432 Balard, 75,76 Löwig, 75,288 Liebig, 78,4 Berzelius (*Pogg.* 14, 565).

Verbindungen des Broms.

Brom und Wasser.

A. *Bromhydrat.* — 1. Man setzt ein Gemenge von viel Brom und wenig Wasser dem Gefrierpuncte des Wassers aus. — 2. Man leitet bei + 4° Bromdampf durch eine mit Wasser befeuchtete Glasröhre. — Nach 1 hyacinthrothe regelmäßige Oktaeder, nach 2 blättrige Krystallmasse. — Zersetzt sich erst über + 15° in Brom und darüber stehendes wässriges Brom, welche 2 Schichten sich bei 0° wieder zu Hydrat vereinigen. Löwig.

			Löwig.
Br	80	47,06	45,5
5 H^2O	90	52,94	54,5
Br,5H^2O	170	100,00	100,0

B. *Wässriges Brom, Bromwasser.* — 1 Th. Brom löst sich bei 15° in 33,3 Th., Löwig, 31 Th. Wasser, Dancer. Die gesättigte Lösung ist schwach orangegelb, die nicht gesättigte rein und intensiv gelb. Stas. Die (gelbrothe) Lösung riecht wie Brom, schmeckt sehr herbe, nicht sauer, und bleibt noch unter — 20° unverändert. Sie verliert an der Luft, noch schneller beim Erwärmen das Brom, ohne sauer zu werden, wird dagegen beim Aufbewahren, besonders im Sonnenlichte, durch Bildung von Bromwasserstoff sauer. Löwig.

Gehalt des Bromwassers an Brom.

Nach J. Slessor (*New Edinb. Phil. J.* 7, 287; *Chem. Centr.* 1858, 496; *J. B.* 1858, 100).

1000 Th. Bromwasser enthalten:

Brom.	Spec. Gew.	Brom.	Spec. Gew.
10,72	1,00901	18,74 bis 19,06	1,01491
10,68	1,00931	19,52 „ 20,09	1,01585
12,05	1,00995	20,89 „ 21,55	1,01807
12,31	1,01223	31,02 „ 31,69	1,02367

Bei dem spec. Gew. von 1,02367 ist das Bromwasser gesättigt.

Löslichkeit des Broms in Wasser nach Dancer.

100 Th. Bromwasser halten bei:

°C.	Brom.	°C.	Brom.	°C.	Brom.
5	3,600	15	3,226	25	3,167
10	3,327	20	3,208	30	3,126

Leitet man den durch 16 Bunsen'sche Elemente erzeugten galvanischen Strom durch Bromwasser, so wird anfangs Bromwasserstoffsäure, endlich Bromsäure erzeugt. Hierbei sind folgende Perioden zu unterscheiden. a. Nach 35 Minuten Durchleitens. Die Flüssigkeit leitet sehr schwach und entwickelt ein Gasgemenge, auf 1 Maß H 2 M. O haltend; — b. nach 45 Minuten. Sie entwickelt auf 115 M. H 130 M. O; — c. nach 68 Min. Sie leitet sehr stark, erwärmt sich von 15 auf 44° und entwickelt 115 H, 66 O. — d. Die Leitungsfähigkeit sinkt, die bis dahin rothe Flüssigkeit wird hellgelb; nach 170 Min. werden auf 115 H 45 O entwickelt. Von jetzt ab steigt die Menge des entwickelten Sauerstoffs, bis er endlich das halbe Maß des Wasserstoffs beträgt. A. Riche (*Compt. rend.* 46, 348; *J. B.* 1858, 101).

Versetzt man 100 Gr. wässrige Bromlösung (1/500 Brom enthaltend) mit 0,6 Gr. einer Lösung von salpeters. (oder essigs.) Quecksilberoxyd, welche 20 Proc. Oxyd hält, so entsteht ein farbloses und fast geruchloses Gemisch, welches die Bleichkraft des in ihm enthaltenen Broms unverändert bewahrt hat. Dieses Gemisch bräunt sich und entwickelt Bromgeruch, wenn es mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure, mit löslichen Chlor- oder Brommetallen (mit Ausnahme der Quecksilberverbindungen) versetzt wird; Sauerstoffsalze wirken nicht, Sauerstoffsäuren, auch organische, wirken schwächer als Wasserstoffsäuren auf das Gemisch ein; Wasserstoffhyperoxyd bewirkt schwache, unter Freiwerden von Sauerstoff rasch verschwindende Färbung und benimmt dem Gemisch die Bleichkraft und Fähigkeit, in der angegebenen Weise Brom abzuscheiden. Ammoniak fällt eine schwefelgelbe Verbindung. — Das Gemisch läßt beim Kochen Brom übergehen, ohne daß der Rückstand seine Bleichkraft völlig verloren hat. — Quecksilberchlorid wirkt den Quecksilberoxydsalzen ähnlich, aber schwächer, auf Bromwasser. Schönbein (*Ann. Pharm. Suppl.* 2, 217).

Brom und Sauerstoff.

Das Brom vereinigt sich gleich dem Jod und Chlor nicht unmittelbar mit dem Sauerstoff.

A. *Unterbromige Säure. Oxybromsäure*, Kämmerer. Br^2O; als Hydrat H.O.Br. — Bildet sich 1. als unterbromigs. Alkali bei Zusatz von Brom zu überschüssigem verdünnten Alkali, es sei ätzend, oder mit Kohlensäure oder mit einer anderen schwachen Säure verbunden. 2K.O.H + 2Br = K.O.Br + KBr + H^2O. Dabei erzeugt sich wenig oder kein broms. Alkali. Balard. Fritzsche (*J. pr. Chem.* 24, 291). — Die bei Anwendung verdünnter Kalilauge erhaltene bleichende Flüssigkeit liefert beim Erhitzen kein bleichendes oder bromhaltiges Destillat; die aus Brom und wässrigen kohlens. (oder phosphors.) Alkalien unter Entwicklung von Kohlensäure erhaltene gelbe bleichende Flüssigkeit entfärbt sich an der Luft oder bei 30° unter Entwicklung von Brom und Verlust ihrer Bleichkraft. Dancer. Das Gemisch von Bromwasser mit so viel wässrigem Ammoniak, daß es deutlich alkalisch reagirt (welches das meiste Brom als Bromammonium hält), zeigt die Eigenschaften der unterbromigs. Salze. Schönbein (*J. pr. Chem.* 84, 385). — 2. Als unterbromigs. Kalk oder Baryt. Bromdampf wird von festem Kalkhydrat (und ähnlich von Barythydrat) zum rothbraunen Pulver verschluckt, welches dem Chlorkalk ähnlich riecht, bleicht, auf Zusatz von Wasser entfärbt wird und mit mehr Wasser eine nach dem Filtriren schwach gelbe Lösung bildet, aus welcher verdünnte Mineralsäuren Brom freimachen. Auch Kohlensäure scheidet aus der conc. Lösung Brom, aus der sehr verdünnten werden durch langsames Einleiten und Destilliren im Vacuum Brom und unterbromige Säure erhalten. Dancer. Durch Vermischen von Kalkhydrat mit überschüssigem Brom und Abdunsten des Bromüberschusses neben Kalilauge erhielt Berzelius (*Jahresber.* 10, 130) eine geruch-

lose, trockne, hell zinnoberrothe Masse, welche mit wenig Wasser vermischt gelb wurde und eine gelbe bleichende Lösung bildete; durch viel Wasser wurden broms. Kalk, Bromcalcium und ungelöst bleibendes Kalkhydrat erhalten.

3. Als wässrige unterbromige Säure beim Einwirken von Bromwasser auf Quecksilberoxyd oder salpeters. Quecksilberoxyd, auf Silberoxyd oder Silbersalpeter. BALARD. SPILLER (*Chem. News* 6, 249 u. 253; *J. B.* 1862, 71).

a. Mit Quecksilberoxyd erzeugt Bromwasser eine wenig lösliche Verbindung von Bromquecksilber mit Quecksilberoxyd und eine Flüssigkeit, welche unterbromigs. Quecksilberoxyd und freie unterbromige Säure enthält und aus welcher sich diese durch Destillation im Vacuum gewinnen läßt. BALARD. Man schüttelt Bromwasser mit Quecksilberoxyd und fügt zu der gelblichen Flüssigkeit wiederholt mehr Brom und Quecksilberoxyd. Hat die Lösung einen Gehalt von 6,21 Th. Brom als unterbromige Säure in 100 Cubicc. erreicht, so wird sie schon bei 30° zersetzt, aber verdünnte Lösungen lassen beim Destilliren im Vacuum, unter gleichzeitiger Bildung von Bromsäure, anfangs stärkere unterbromige Säure, bis zu 0,736 Br in 100 Cc. haltend, dann schwächere übergehen. DANCER.

Nach GAY-LUSSAC (*Compt. rend.* 14, 951) läßt sich die unterbromige Säure durch Quecksilberoxyd als Gas erhalten. DANCER erhielt aus Brom und überschüssigem trocknen Quecksilberoxyd bei 100° ein wie Chlorkalk riechendes bleichendes Pulver, Quecksilberbromid und unterbromigs. Quecksilberoxyd haltend, bei Ueberschuß von Brom eine nicht bleichende feste Masse, in beiden Fällen wurde viel Sauerstoff frei. Feuchtes Quecksilberoxyd erzeugt mit Brom freie unterbromige Säure, welche aber vom Wasser verschluckt wird, und welche beim Erwärmen der Masse auf 30° unter Bildung von Bromsäure, oder, falls sie sich als unterbromige Säure entwickelt, in Brom und Sauerstoff zerfällt.

b. Schüttelt man Bromwasser mit überschüssigem Silberoxyd, so verschwindet die Farbe des Broms durch Bildung von wässriger unterbromiger Säure. DANCER. Zu kaltem überschüssigem wässrigen Silbersalpeter gesetzt, scheidet Brom sich zur Hälfte als Bromsilber ab, die andere Hälfte bleibt als bleichende unterbromige Säure gelöst. J. SPILLER (*Chem. News* 1, 38; *J. B.* 1859, 97). Destillirt man unter gewöhnlichem Luftdruck, so geht anfangs freies Brom, später ein strohgelbes bleichendes Destillat über; Destillation im Vacuum bei 50 Mm. Quecksilberdruck, wo die Flüssigkeit bei 40° siedet, liefert nur letzteres Destillat. DANCER.

SCHÖNBEIN's Beobachtungen über das Verhalten von Bromwasser zu essigs. und salpeters. Quecksilberoxyd s. I, 2, 326.

Wässrige unterbromige Säure zersetzt sich beim Erhitzen auf über 60° unter Freiwerden von Brom und Bildung von Bromsäure; bei Gegenwart von salpeters. Silber krystallisirt broms. Silberoxyd. DANCER. — Sie zersetzt Silberoxyd, SPILLER, entwickelt dabei Sauerstoff, wird farblos und verliert unter Abscheidung von Bromsilber ihr Bleichvermögen. Aus wässrigem Silbersalpeter scheidet sie langsam Bromsilber. DANCER. — Die unterbromigs. Alkalien entwickeln aus Wasserstoffhyperoxyd Sauerstoffgas, SCHÖNBEIN; sie zersetzen Stickstoffverbindungen nach Art der unterchlorigs. Alkalien unter Freiwerden von Stickgas. W. KNOP (*Chem. Centr.* 1870, 132).

			DANCER. Mittel (4).
2 Br	160	90,91	90,91
O	16	9,09	9,09
Br^2O	176	100,00	100,00

DANCER stellte das relative Verhältniß zwischen Brom und Sauerstoff durch Analyse von wässriger unterbromiger Säure fest.

B. *Unterbromsäure.* Br^2O^4? — Das beim Destilliren von wässriger 4-procentiger Bromsäure übergehende Destillat zeigte in einigen Fällen Gehalt an einer Bromsauerstoffverbindung, welche dann sauerstoffärmer als Bromsäure war und ein Mal auf 1 At. Brom 2 At. Sauerstoff hielt. Diese Verbindung ist anscheinend schon beim Stehen unter Bildung von Bromsäure und Brom oder Bromwasserstoff zerlegbar. Kämmerer.

C. *Bromsäure. Trioxybromsäure,* Kämmerer. Br^2O^5; als Hydrat $H.O.BrO^2$. — Nur als wässrige Säure und in Salzen bekannt.

Bildung. 1. Aus unterbromiger Säure (I, 2, 327) oder Unterbromsäure. — 2. Beim Durchleiten eines elektrischen Stromes durch wässriges Brom oder Bromwasserstoffsäure, oder, als Kalisalz, durch wässriges Bromkalium (I, 2, 326). — 3. Wässriges Brom bildet mit unterchloriger Säure Bromsäure und freies Chlor. — 4. Es bildet mit wässriger Chlorsäure in der Wärme Bromsäure, welche jedoch meist wieder zerstört wird; beim Schmelzen von Bromkalium mit chlors. Kali wird broms. Kali erzeugt. Kämmerer. — 5. Fünffach-Chlorbrom zerfällt mit den Alkalien in Chlormetall und broms. Salz. — 6. Brom bildet mit wässrigen Alkalien, wenn es im Ueberschuß einwirkt, 5 At. Brommetall und 1 At. broms. Alkali. — 7. Wässriges Brom erzeugt mit Goldoxyd broms. Goldoxyd und Bromgold. — 8. Bei 8-stündigem Erhitzen von Jodsäure oder jods. Kali mit Bromsilber und überschüssigem conc. Ammoniak auf 110° werden Jodsilber und broms. Ammoniak gebildet. Kämmerer. — Brom läßt sich nicht oxydiren durch Unterchlorsäure, conc. Salpetersäure, Balard, Connell (*N. Ed. Phil. J.* 13, 283); nicht durch wässrige chlorige Säure, reine oder wässrige Unterchlorsäure, Kämmerer; nicht durch übermangans. Kali, auch nicht bei Zusatz von Schwefelsäure, Hempel (*Ann. Pharm.* 107, 100; *J. B.* 1858, 100); und nicht durch Bleioxyd- oder Quecksilberoxydulsalze. Spiller.

Darstellung der wässrigen Bromsäure. — 1. Man leitet einen langsamen Strom unterchloriger Säure in unter Wasser geschichtetes Brom, bis zum Verschwinden des Broms, und verjagt das gelöste Chlor durch Erwärmen. Kämmerer. — 2. Man erwärmt broms. Silber mit Wasser, fügt Brom hinzu, so lange dasselbe noch verschwindet, verjagt das überschüssige Brom und trennt die wässrige Bromsäure vom Bromsilber. $5Ag.O.BrO^2 + 6Br + 3H^2O = 5AgBr + 6H.O.BrO^2$. Kämmerer. — Balard zersetzt broms. Baryt durch Schwefelsäure, Löwig broms. Kali mit Kieselflußsäure, aber nach beiden Weisen wird keine reine Bromsäure erhalten, da die broms. Salze durch stärkere Säuren nicht völlig zersetzt werden.

Farblose, fast geruchlose Flüssigkeit, von sehr saurem, doch nicht ätzendem Geschmack, Lackmus röthend und darauf entfärbend. Balard. Nicht syrupartig zu erhalten. Serullas. Kämmerer.

Die wässrige Säure beginnt sich im Wasserbade unter Entwicklung von Brom und Sauerstoff zu zersetzen, wenn sie bis zu einem Gehalt von 4,28 Proc. Bromsäurehydrat, $H.O.BrO^2$, concentrirt ist. Diese wässrige Säure läßt beim Destilliren, wobei die Temperatur nicht bis auf 100° steigt, stets ein bromsäurefreies Destillat übergehen; in einigen Fällen enthielt das Destillat Unterbromsäure oder ähnliches (I, 2, 328). Die bis auf einen Gehalt von 13,19 Proc. Bromsäurehydrat durch Destilliren conc. Säure zersetzt sich bei weiterem Erwärmen plötzlich unter starkem Aufwallen fast ganz; im Vacuum läßt sie sich weiter einengen, bis endlich bei 50,59 Proc. Hydrat

auch hier Entwicklung von Brom und Sauerstoff beginnt. Die möglichst weit eingeengte Säure ist $H.O.BrO^5,7H^2O$ (gef. 31,35 Proc., Rechn. 31,37 Proc. Br). KÄMMERER. Nach BALARD verdampft die Säure sowohl in der Wärme wie im Vacuum einem Theil nach unzersetzt, welche Angabe auch RAMMELSBERG widerlegte.

Die wässrige Bromsäure wird durch Salpetersäure und Schwefelsäure nicht zersetzt, falls nicht das Vitriolöl die Säure bis auf ihre Zersetzungstemperatur erhitzt. — Sie zersetzt sich mit schwefliger Säure in Brom und Schwefelsäure, mit Schwefelwasserstoff in Wasser, Brom und Schwefel, — mit Jodwasserstoff in Wasser und Bromjod, — mit Bromwasserstoff in Wasser und Brom, — mit Salzsäure in Wasser und Chlorbrom. Aehnlich verhalten sich die Salze dieser Säuren. BALARD. — Sie zersetzt sich mit Jod bei gewöhnlicher Temperatur und schneller in der Wärme unter Bildung von Jodsäure und Brom, sie wird durch Chlor, welches auch auf ihre Salze nicht wirkt, nicht verändert. KÄMMERER. — Weingeist und Aether zersetzen die Säure rasch unter Bildung von Essigsäure. SERULLAS.

Die Bromsäure ist einbasisch. Die *bromsauren Salze, Bromate*, $M.O.Br.O^5$, erhält man: 1. Aus den Oxyden und wässriger Bromsäure. — 2. Indem man zu wässrigem Alkali Brom oder Chlorbrom hinzufügt, so lange dessen Farbe noch verschwindet. — 3. Indem man Bromkalium mit etwas weniger als 6 At. Kalihydrat vermischt und in die warme Flüssigkeit Chlorgas bis zur Sättigung einleitet. — 4. Durch Eintragen von Brom in die durch Einleiten von Chlor in wässriges kohlens. Kali bis zum beginnenden Aufbrausen erhaltene Lösung von unterchloriger Säure (welche außerdem Chlorkalium und saures kohlens. Kali hält). — 5. Durch Schmelzen von chlors. Kali mit Bromkalium. In den letzten 4 Fällen ist das schwerer lösliche broms. Salz vom leichter löslichen Brom- oder Chlormetall durch Krystallisiren zu scheiden. — Die broms. Salze entwickeln in der Glühhitze entweder 3 At. Sauerstoff und lassen Brommetall (Kali, Natron, Quecksilberoxyd, Silberoxyd), oder sie entwickeln ein Gemenge, auf 5 At. Sauerstoff 2 At. Brom haltend, und lassen Metalloxyd (Magnesia, Thonerde, Zinkoxyd). Auch die reinsten broms. Alkalien entwickeln beim Erhitzen mit dem Sauerstoff Spuren Brom. STAS. Sie verpuffen sowohl beim Erhitzen, wie durch Stoß mit Kohle, Schwefel, Antimon und anderen brennbaren Körpern so heftig, wie die chlors. Salze. Ihr Gemenge mit brennbaren Körpern entzündet sich zum Theil durch Vitriolöl. LÖWIG. Für sich mit Vitriolöl übergossen, entwickeln sie Brom und Sauerstoffgas. LÖWIG. Sie werden durch verdünnte Phosphor-, Schwefel-, Salpeter-, Oxal- und Essigsäure bei gelinder Wärme unter Entwicklung von Sauerstoff und Freiwerden von Brom zersetzt. BALARD. LÖWIG. Sie zeigen das Verhalten der wässrigen Säure gegen Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Bromwasserstoffsäure und Salzsäure. BALARD. Arsenige Säure, SIMON, Wasserstoffhyperoxyd, SCHÖNBEIN, zersetzt sie nicht. — Sie lösen sich meist in Wasser. Ihre wässrige Lösung fällt die Quecksilberoxydulsalze gelbweiß, in Salpetersäure (bei langem Stehen, H. ROSE) löslich, die Silbersalze weiß, sich am Lichte kaum schwärzend, leicht in Ammoniak, nicht in verdünnter Salpetersäure löslich, und bei Concentration auch die Bleisalze weiß. BALARD. LÖWIG. Uebersättigt man die Lösung des Silberniederschlages in Ammoniak mit verdünnter Salpetersäure, so entsteht zu Anfang nur ein Opalisiren und erst nach einiger Zeit ein Niederschlag, während sich die Flüssigkeit durch freies Brom färbt. H. ROSE.

D. *Ueberbromsäure, Tetroxybromsäure.* Br^2O^7; als Hydrat $H.O.BrO^8$. — Bildet sich beim Einwirken von wasserfreiem Bromdampf auf dampfförmiges Ueberchlorsäurehydrat, aber nur dann. wenn keine chlorige Säure vorhanden. Die wässrige Säure läßt sich auf dem Wasserbade zum farblosen Oel concentriren. Sie wird nicht durch schweflige Säure, Schwefelwasserstoff oder Salzsäure zersetzt. Ihr Kali-, Baryt- und Bleisalz sind schwer löslich, das Silbersalz ist krystallisirbar. KÄMMERER (*J. pr. Chem.* 90, 190; *J. B.* 1863, 154).

Brom und Wasserstoff.

A. *Hydrobromige Säure.* — Die wässrige Bromwasserstoffsäure löst Brom mit dunkelrother Farbe und entwickelt es wieder an der Luft oder beim Erhitzen. BALARD. Auch Wasser fällt das von der conc. Säure zu nahezu 7 At. aufgenommene Brom, bis eine Säure bleibt, welche auf 1 At. Bromwasserstoff 3 At. Brom hält. BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* [3] 7, 264; *Berzel. Jahresber.* 24, 74). — Die wässrigen Bromalkalimetalle nehmen so viel Brom auf, wie sie bereits enthalten und bilden eine dunkelrothe Flüssigkeit, welche das überschüssige Brom in der Hitze verliert. LÖWIG.

B. *Bromwasserstoffsäure.* HBr.

Hydrobrom oder *Hydrobromsäure.* — *Bildung.* 1. Das Brom verbindet sich mit dem Wasserstoff nicht in der Kälte, selbst bei Einwirkung des Sonnenlichts; bringt man dagegen in das mit Bromdampf beladene Wasserstoffgas eine glühende Eisenstange, so bildet sich im Umfange derselben, aber nicht durch die ganze Masse, Bromwasserstoff. BALARD. Mäßig erwärmter Platinschwamm bewirkt die Vereinigung von Brom und Wasserstoff. CORENWINDER (*Ann. Chim. Phys.* [3] 34, 77; *J. B.* 1852, 321). — 2. Das Brom zersetzt nicht das Wasser, wenn es mit dessen Dämpfen durch ein glühendes Rohr geleitet wird. BALARD. S. dagegen BOURSON (*Compt. rend.* 13, 1154; *Berzel. Jahresber.* 22, 69), welcher aus Brom und Wasser in einer schwach weißglühenden Porzellanröhre Sauerstoff und Hydrobrom, bei überschüssigem Wasserdampf ein farbloses, nach Knoblauch riechendes, brennbares Gas erhielt, wohl wegen Unreinheit des Broms. Im Sonnenlichte treibt das Brom aus dem Wasser allmählich Sauerstoff aus, durch Bildung von Bromwasserstoff. LÖWIG. — 3. Bei Gegenwart von sauerstoffaufnehmenden Körpern, wie unterphosphoriger Säure, schwefliger, arseniger Säure, bilden Brom und Wasser sogleich Bromwasserstoffsäure. BALARD. Selbst beim Kochen von Brom mit rauchender Salpetersäure geht etwas Hydrobrom über, indem sich die Untersalpetersäure in Salpetersäure verwandelt. CONNELL (*N. Ed. Phil. J.* 13, 283). — 4. Durch Zersetzung von Bromphosphor, Bromschwefel, Bromselen, Bromarsen und ähnlichen Verbindungen mit Wasser werden einerseits Bromwasserstoffsäure, andererseits Sauerstoffsäuren dieser Elemente gebildet. — 5. Das Brom entzieht vielen anderen Wasserstoffverbindungen ihren Wasserstoff, namentlich dem Phosphorwasserstoff, dem gasförmigen oder wässrigen Schwefelwasserstoff und Jodwasserstoff, und dem wässrigen Ammoniak. BALARD. Auch wird es durch viele organische Stoffe in Bromwasserstoffsäure umgewandelt, entweder indem eine gleiche Menge

von Brom in dieselben, den Wasserstoff substituirend, eintritt, oder indem dieselben ganz oder theilweise oxydirt werden.

Darstellung. 1. Man zersetzt Phosphorbromür in einem Gasentwicklungsapparate mit sehr wenig Wasser, oder bringt Phosphor mit Brom und sehr wenig Wasser zusammen. BALARD. Da Phosphor, namentlich glasiger, sehr heftig auf Brom einwirkt, so wendet man zweckmäßig amorphen an. Geeignete Verhältnisse sind 1 Th. P, 10 Br, 2 Wasser; bringt man Phosphor und Wasser zusammen und läßt das Brom allmählich unter Umschütteln eintropfen, so entwickelt sich ein regelmäßiger Gasstrom. TOPSÖE. MILLON (*J. Pharm.* [3] 1, 299) erwärmt 1 Th. P, 12,5 Br und 7,5 KBr mit wenig Wasser. Vergl. I, 2, 306. — 2. Man erwärmt Brom mit feuchtem unterschwefligs. Natron. GLADSTONE. — 3. Man erwärmt 6 Th. krystallisirtes schwefligs. Natron mit 1 Th. Wasser und 3 Th. Brom. MÈNE. — 4. Man mischt 4 Th. krystallisirten unterphosphorigs. Kalk mit 1 Th. Wasser und 5 Th. Brom, wo sich das Gas schon bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt. MÈNE (*Compt. rend.* 28, 478; *Ann. Pharm.* 72, 225). — 5. Man erhitzt Bromkalium mit ($^3/_4$ Th., LÖWIG) Vitriolöl. Hier mengt sich dem Gase, durch Schütteln mit Quecksilber entziehbarer, Bromdampf und schwefligs. Gas bei, um so weniger, je größer die Krystalle des Bromkaliums und je weniger überschüssig das Vitriolöl. BALARD. — 6. Man leitet trockne Jodwasserstoffsäure durch ein U-Rohr, welches Brom enthält, wobei gasförmige, aber freies Brom haltende Säure erhalten wird. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* 64, 705; *J. B.* 1867, 175). — 7. Man leitet Bromdampf durch Paraffin, welches auf 185° erhitzt ist, dann durch eine U-Röhre, welche Phosphor und feuchte Glasstücke enthält, wodurch der letzte Rest Brom in Bromwasserstoff umgewandelt wird. Es bleibt ein bromhaltiger kohliger Rückstand, welcher sich bei lang fortgesetzter Operation bei 180° unter Ausgabe von Bromwasserstoff weiter zersetzt. CHAMPION u. PELLAT (*Compt. rend.* 70, 620).

Eigenschaften. Farbloses Gas, von sehr stechendem, Husten erregenden Geruch und sehr saurem Geschmack. Röthet Lackmus stark, erregt auf der Haut Jucken und Entzündung, erzeugt an der Luft dickeren Nebel als Salzsäure. BALARD. Spec. Gew. = 2,71. LÖWIG. — Bei der durch Verdunsten von Aether und Kohlensäure im Vacuum erzeugten Kälte wird es zur festen, farblosen und durchsichtigen Masse. FARADAY (*Berzel. Jahresber.* 25, 22).

Berechnung.				Maß.	Spec. Gew.
H	1	1,24	H-Gas	1	0,069102
Br	80	98,76	Br-Dampf	1	5,528152
HBr	81	100,00	HBr-Gas	2	5,597254
				1	2,798627

Zersetzungen. 1. Das Gas wird nicht zersetzt, wenn man es für sich oder mit Sauerstoff gemengt durch eine glühende Glasröhre leitet, oder wenn man in dies Gemenge eine flammende Kerze bringt. BALARD. Es wird bei 700° nicht zersetzt. HAUTEFEUILLE. — 2. Vitriolöl zersetzt sich mit der wässrigen Säure nur wenig in schweflige Säure, Wasser und Brom; Salpetersäure anfangs langsam, dann rascher, besonders beim Erwärmen, in Untersalpetersäure, Wasser und Brom; Bromsäure in Wasser und Brom. — 3. Chlorgas bildet mit Bromwasserstoffsäuregas salzs. Gas und scheidet Brom ab, bei Ueberschuß an Chlor entsteht Chlorbrom. — 4. Kalium entzieht bei gewöhnlicher Temperatur, Zinn bei schwachem Erhitzen dem Gase das Brom, $^1/_2$ Maß Wasserstoff lassend. BALARD. Quecksilber zerlegt Bromwasserstoff bei 100° in 50 Stunden, bei gewöhnlicher Temperatur im Laufe eines Jahres in Wasserstoff und Quecksilberbromür. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 46, 492; *J. B.* 1856,

300). — 5. Bleioxyd und Silberoxyd zersetzen das Gas bei gewöhnlicher Temperatur in Brommetall und Wasser; die meisten übrigen salzfähigen Metalloxyde bewirken dieselbe Zersetzung in der Hitze. — 6. Metallsäuren und Hyperoxyde, wie Antimonsäure, Braunstein, Mennige zersetzen sich mit der wässrigen Bromwasserstoffsäure in Brommetall und in Brom. — 7. Das Gemisch von Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure löst Gold und Platin. Balard.

Verbindungen. Mit Wasser. *Wässrige Bromwasserstoffsäure.* — Das Bromwasserstoffgas wird vom Wasser schnell und reichlich unter Wärmeentwicklung verschluckt. Balard; und vom Eise, indem dasselbe schmilzt. Löwig.

Darstellung der wässrigen Säure. 1. Man zersetzt Phosphorbromür durch Wasser und fängt das entweichende Bromwasserstoffsäuregas in Wasser oder in wässriger Bromwasserstoffsäure auf, so daß eine kalt gesättigte Lösung entsteht. Die so dargestellte Säure enthält noch viel Bromphosphor, sie wird daher erhitzt und das entweichende Gas in Wasser oder reiner destillirter Bromwasserstoffsäure aufgefangen. Die rückständige Lösung dient zu einer neuen Darstellung, entweder, direct, zur Absorption des aus Bromphosphor dargestellten Gases, oder, nach dem Destilliren, zur Bereitung der gesättigten Lösung. Kekulé (*Ann. Pharm.* 130, 14; *J. B.* 1864, 147). — 2. Man übergießt in einem Kolben, dessen Korkstöpsel einen Scheidetrichter und ein doppelt gebogenes Gasleitungsrohr trägt, welches zu einem, aus drei Kugeln bestehenden, zur Hälfte mit Wasser gefüllten Absorptionsapparate führt, 1 Th. amorphen Phosphor mit so viel Wasser, daß die Menge desselben, einschließlich des im Absorptionsapparat enthaltenen 15 Th. beträgt. In den Scheidetrichter bringt man 10 Th. Brom und läßt dieses in den Kolben tropfen, wo anfangs jeder Tropfen schwache Verpuffung und Lichterscheinung bewirkt, aber, sobald eine gewisse Menge Bromwasserstoffsäure gebildet ist, die Einwirkung ruhiger vor sich geht, hierauf durch Umschütteln befördert und endlich durch Erwärmen beendigt wird. Bei der hierauf vorzunehmenden Destillation zeigt das Destillat beständig wachsende Concentration, bis die Siedetemperatur auf 125 bis 126° gestiegen ist; steigt gegen Ende die Temperatur noch höher, so wird es wieder schwächer, wahrscheinlich weil die rückständige Phosphorsäure dann allmählich Wasser abgiebt. Topsöe. Siehe W. Knop's Darstellungsweise (*Pharm. Centr.* 1854, 436; *J. B.* 1854, 311).

3. Man leitet durch Wasser, welches wenig Brom enthält, Schwefelwasserstoffgas, fügt wiederholt kleine Mengen Brom zur Flüssigkeit, so oft der Schwefelwasserstoff vorwaltet, und filtrirt vom gefällten Schwefel ab. Balard. Hierbei entsteht Bromschwefel, welcher sich in dicken Nebeln verflüchtigt und mit Wasser zersetzt. Löwig. C. Harms (*N. Br. Arch.* 86, 148; *J. B.* 1856, 300) bringt Brom mit Schwefel und Wasser zusammen. — 4. Man destillirt 1 Th. Bromkalium mit $^3/_4$ Th. Vitriolöl und 12 Th. Wasser und befreit das Destillat durch Aussetzen an die Luft vom freien Brom. Löwig. — 5. Man zersetzt in Wasser gelöstes Brombarium durch die angemessene Menge verdünnter Schwefelsäure und filtrirt. Glover (*Phil. Mag. J.* 19, 92). — 6. Man zerlegt unter Wasser befindliches Bromsilber mit Schwefelwasserstoff, dessen Ueberschuß man durch Schütteln mit Bromsilber fortnimmt, und destillirt. Schützt

man dabei den Dampf vor dem Ueberhitzen, so wird ungefärbte Säure erhalten. STAS.

Die wässrige Bromwasserstoffsäure ist farblos und färbt sich, falls sie jodfrei ist, auch in halbgefüllten Flaschen nicht beim Stehen. STAS. Sie raucht im conc. Zustande und schmeckt sehr sauer. — Die höchst concentrirte Säure zeigt 1,78 spec. Gew., hält im Cubicc. 1,46 Gr. HBr oder 82,02 Proc., der Formel HBr,H^2O entsprechend (Rechn. = 82,02 Proc. HBr). CHAMPION u. PELLAT (*Compt. rend.* 70, 620). Diese gesättigte Säure verliert beim Erhitzen Gas (und Wasser), bis sie zu einer unverändert destillirbaren wässrigen Säure geworden ist, welche bei 125 bis 125°5 unter 0,758 M. Druck (bei 124° unter 0,747 M. Druck), TOPSÖE, bei 126°, BINEAU, CHAMPION u. PELLAT, siedet, deren spec. Gew. = 1,486 bei 20°, BINEAU, KÄMMERER (*Pogg.* 138, 403), = 1,48, CHAMPION u. PELLAT, = 1,49, TOPSÖE. Sie hält dann 46,83 Proc. HBr, BINEAU, 48,17 Proc., TOPSÖE, annähernd der Formel $HBr,5H^2O$ entsprechend (Rechn. 47,37 Proc. HBr). Schwächere Säure verliert beim Destilliren Wasser, bis diese Concentration erreicht ist. BINEAU. Die Säure von constanter Zusammensetzung, welche man durch Kochen schwächerer oder stärkerer als Rückstand bekommt, hält, wenn bei 0,752 bis 0,762 M. Druck destillirt wurde, 47,38 bis 47,86 Proc. HBr und siedet bei 126° unter 0,76 M. Druck, aber hier, wie bei der Jodwasserstoffsäure und Salzsäure, ist die Concentration des Rückstandes vom Druck abhängig, so daß bei 1,952 M. Druck der constante Gehalt des bei 153° siedenden Rückstandes 46,3 Proc. HBr beträgt. ROSCOE (*Ann. Pharm.* 116, 214; *J. B.* 1860, 65).

Im Exsiccator neben Vitriolöl und Kalihydrat verliert conc. Bromwasserstoffsäure Wasser, bis der Rückstand aus 49,46 Proc. HBr, 50,54 H^2O besteht, der Formel $2HBr,9H^2O$ (Rechn. 50,00 Proc. HBr) entsprechend. BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* [3] 7, 257; *Berzel. Jahresber.* 24, 74). — Durchleiten von trockner Luft durch wässrige Bromwasserstoffsäure bewirkt, indem von der Concentration abhängige Mengen von Bromwasserstoff und Wasser verdampfen, die Entstehung einer für jede Temperatur verschiedenen, aber bei ein und derselben Temperatur constant zusammengesetzten Säure, welche bei längerem Durchleiten von Luft als Ganzes verdampft. Der Gehalt dieser bei 16° entstehenden Säure an Bromwasserstoff beträgt 51,65, der bei 100° zurückbleibenden 49,35 Proc. ROSCOE.

Gehalt der wässrigen Bromwasserstoffsäure an Bromwasserstoff.

Nach H. TOPSÖE (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 404).

(Specifisches Gewicht, bezogen auf das des Wassers von gleicher Temperatur.)

Temperatur.	Spec. Gew.	Proc. HBr.	Temperatur.	Spec. Gew.	Proc. HBr.	Temperatur.	Spec. Gew.	Proc. HBr.
14°	1,055	7,67	13°	1,200	24,35	13°	1,419	43,12
14°	1,075	10,19	13°	1,232	27,62	13°	1,431	43,99
14°	1,089	11,94	13°	1,253	29,68	13°	1,438	44,62
14°	1,097	12,96	13°	1,302	33,84	14°	1,451	45,45
14°	1,118	15,37	13°	1,335	36,67	13°	1,460	46,09
14°	1,131	16,82	13°	1,349	37,86	14°	1,485	47,87
14°	1,164	20,65	13°	1,368	39,13	14°	1,490	48,17

Brom und Kohlenstoff.

Bromkohlenoxyd oder *Bromkohlensäure*. $CO.Br^2$. — Setzt man ein Gemenge von Bromdampf mit überschüssigem Kohlenoxydgas dem Sonnenlichte aus, so wird es in einigen Tagen blasser, gelblich, aber selbst bei jahrelangem Stehen nicht völlig entfärbt. Aetzkali verschluckt das gebildete Gas unter Bildung von kohlens. Kali und Bromkalium. J. SCHIEL (*Ann. Pharm. Suppl.* 2, 311; *J. B.* 1863, 155). Durch Einwirkung von Brom auf Kohlenoxysulphid wird diese Verbindung nicht erhalten. EMMERLING u. LENGYEL (*Deutsche Ges. Ber.* 2, 547).

Brom und Bor.

Brombor oder *Borbromid*. BBr^3. — 1. Durch Erhitzen von Bor im Bromdampfe. WÖHLER u. H. DEVILLE. — 2. Schwierig und in kleiner Menge beim Erhitzen von Phosphorbromid mit wasserfreier Borsäure. GUSTAVSON. — 3. Durch Ueberleiten von Bromdampf über ein glühendes Gemenge von Borsäure und Kohle wird ein farbloses saures Gas erhalten, welches sich mit Wasser unter Ausscheidung von Borsäure zersetzt. POGGIALE (*Compt. rend.* 22, 127). — Man entfernt freies Brom durch anhaltendes Digeriren und wiederholtes Destilliren über Quecksilber. WÖHLER u. DEVILLE. — Farblose, stark rauchende Flüssigkeit von 2,69 spec. Gew., 8,78 Dampfdichte (Rechn. = 8,772), 90⁰5 Siedpunct. WÖHLER u. H. DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 52, 89; *Ann. Pharm.* 105, 73; *J. B.* 1857, 94).

			WÖHLER u. DEVILLE.
B	11	4,38	
3 Br	240	95,62	95,6
BBr^3	251	100,00	

Eine Verbindung von Borbromid mit Weingeist, $BBr^3,13C^2H^6O,8H^2O$, wird nach NICKLÈS (*Compt. rend.* 60, 800) durch Einleiten von Bromwasserstoff in absolut weingeistige Borsäure erhalten.

Es existirt ein *Boroxybromid*. WÖHLER u. H. DEVILLE.

Brom und Phosphor.

A. *Bromphosphor*. Phosphor vereinigt sich mit Brom unter Feuererscheinung zu Dreifach- oder Fünffach-Bromphosphor. BALARD. Kleine Stücke Phosphor in Brom geworfen, bewirken gefährliche Explosion. H. ROSE (*Pogg.* 27, 118). — Das Brom zersetzt den Jodphosphor. BALARD.

a. *Dreifach-Bromphosphor* oder *Phosphorbromür*. — 1. Man leitet Bromdampf [mit Hülfe eines Kohlensäurestromes, LIEBEN (*Ann. Pharm.* 146, 214)] über trocknen Phosphor, läßt einige Tage über Phosphor stehen, decantirt und destillirt. J. PIERRE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 20, 5; *Ann. Pharm.* 64, 168; *J. B.* 1847 u. 1848, 62). So lange nur Bromdampf übergeht, findet keine erhebliche Erwärmung statt; nachdem sich der Phosphor gelöst hat, kann man das Brom ohne Gefahr eintropfen lassen, muß dann aber mit Eis kühlen. LIEBEN. — 2. Man löst Brom und Phosphor, jedes für sich, in Schwefelkohlenstoff, gießt die Bromlösung langsam zum Phosphor und destillirt. KEKULÉ (*Ann. Pharm.* 130, 16; *J. B.* 1864, 138). — 3. Man leitet Phosphordampf durch erhitztes Quecksilberbromür oder -Bromid und befreit das Product durch Destillation vom überschüssigen Phosphor. LÖWIG.

Wasserhelle dünne Flüssigkeit, welche bei — 12°, BALARD, bei — 13°6, PIERRE, nicht gesteht, an der Luft stark raucht, stechend und nach Bromwasserstoff riecht und Lackmuspapier, wohl nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit, röthet. BALARD. LÖWIG. Spec. Gew. bei 0° = 2,9249, Siedpunct 175°3 bei 760°2 M., J. PIERRE, 175°, KEKULÉ. Färbt die Haut orangegelb, Papier dunkelgelb, beim Erwärmen schwarz. PIERRE. — Wird durch Sauerstoff nicht angegriffen, GLADSTONE, durch Schwefel in Phosphorsulfobromid verwandelt. BAUDRIMONT. Wasser zersetzt unter starker Wärmeentwicklung in phosphorige Säure und Bromwasserstoffsäure, welche sich bei wenig Wasser als Gas entwickelt, BALARD; die Zersetzung erfolgt bei + 8° langsam, bei 25° sehr rasch. LÖWIG. Schwefelwasserstoff erzeugt Phosphorsulphür und Bromwasserstoff, GLADSTONE ($2PBr^3 + 3H^2S = P^2S^3 + 3H^2S$); — Chlor erzeugt freies Brom und Phosphorchlorür, BALARD; — Quecksilberchlorid Phosphorchlorür und Quecksilberbromid. GLADSTONE. Zersetzungen mit Phosphorwasserstoff s. beim Phosphorbromid. — Löst Phosphor, welcher sich bei der Zersetzung mit Wasser wieder abscheidet, LÖWIG, und Jod zur rothen Flüssigkeit, ohne eine proportionirte Verbindung zu erzeugen. GLADSTONE.

			LÖWIG.
P	31	11,44	11,7
3 Br	240	88,56	88,3
PBr^3	271	100,00	100,0

b. *Fünffach-Bromphosphor* oder *Phosphorbromid*. — 1. Sublimirt sich beim Zusammenbringen von Brom mit nicht zu viel Phosphor. BALARD. — 2. Man bringt Phosphorbromür mit Brom zusammen. LÖWIG. — 3. Brom sinkt im Phosphorchlorür zu Boden, ohne sich damit zu vermischen, setzt man noch etwas Jod zu, so werden unter heftiger Wärmeentwicklung Phosphorbromid und Dreifach-Chlorjod erzeugt. $PCl^3 + JBr^5 = PBr^5 + JCl^3$. GLADSTONE.

Citronengelb, fest; krystallisirt nach dem Schmelzen rhomboidalisch, nach dem Sublimiren in Nadeln. BALARD. Wird durch langsames Abkühlen in rothen, durch rasches in gelben Krystallen erhalten; die rothen werden beim Reiben gelb. BAUDRIMONT. Schmilzt bei mäßigem Erhitzen zur rothen Flüssigkeit, welche bei stärkerem rothe Dämpfe ausgiebt, BALARD; dabei (bei 100°) werden Phosphorbromür und freies Brom gebildet, welche sich beim Erkalten wieder vereinigen. GLADSTONE. Leitet man in den im Wasserbade erhitzten Kolben mit Phosphorbromid Kohlensäuregas, so diffundirt das Brom, während Phosphorbromür bleibt. BAUDRIMONT. — Erzeugt an der Luft dicke, stechend riechende Nebel, BALARD, und zerfließt an feuchter Luft zu Phosphoroxybromid. GLADSTONE. Wird durch Wasser unter Wärmeentwicklung zu Phosphorsäure und Bromwasserstoffsäure zersetzt. BALARD. Wird nicht durch Wasserstoff reducirt. — Wasserfreie Borsäure wirkt schwierig ein, unter Bildung von etwas Borbromid. GUSTAVSON (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 426). — Phosphorwasserstoff bildet zunächst Phosphorbromür und Bromwasserstoff ($3PBr^5 + PH^3 = 4PBr^3 + 3HBr$), dann auch Phosphor ($PBr^3 + PH^3 = 2P + 3HBr$). GLADSTONE. — Schwefel wirkt nicht in der Kälte, beim Erhitzen wird Geruch nach Bromschwefel und eine Flüssigkeit erhalten. GLADSTONE. Erwärmt sich im Schwefelwasserstoffgase, entwickelt Bromwasserstoffsäure und gesteht zu Phosphorsulfobromid (PBr^5

+ H^2S = PBr^3S + 2HBr); Antimonsulfür wirkt rasch, unter lebhafter Wärmeentwicklung Antimonbromür und Phosphorsulfobromid erzeugend. $3PBr^5 + Sb^2S^3 = 3PBr^3S + 2SbBr^3$. BAUDRIMONT. — Jod bildet eine rothe Flüssigkeit, welche Phosphorbromür und Jodbromid hält ($5PBr^5 + 2J = 5PBr^3 + 2JBr^5$); Jodwasserstoffsäure wirkt nicht ein. GLADSTONE. — Wird durch Chlor in Chlorphosphor und freies Brom zersetzt. BALARD. — Erhitzte Metalle bilden Brommetall und Phosphormetall, BALARD, Kupferoxyd und Quecksilberoxyd Brommetall und phosphors. Metalloxyd. LÖWIG; Bleioxyd erglüht mit Phosphorbromid. BAUDRIMONT. — Entwässerte Oxalsäure erzeugt Bromwasserstoffsäure und Phosphoroxybromid und zerfällt zu Kohlensäure und Kohlenoxyd. $H^2.O^2.C^2O^2 + PBr^5 = PBr^3O + 2HBr + CO + CO^2$. BAUDRIMONT.

			LÖWIG.
P	31	7,19	6,8
5 Br	400	92,81	93,2
PBr^5	431	100,00	100,0

B. *Phosphoroxybromid* oder *Bromphosphorsäure*. PBr^3O. — 1. Phosphorbromid zerfließt an feuchter Luft zu röthlichem zähem Oxybromid. GLADSTONE. — 2. Wird neben Bromacetyl bei Einwirkung von Phosphorbromid auf Eisessig erhalten. $PBr^5 + H.O.C^2H^3O = PBr^3O + C^2H^3O.Br + HBr$. H. RITTER (*Ann. Pharm.* 95, 210; *J. B.* 1855, 301). — 3. Beim Einwirken von Oxalsäure auf Phosphorbromid. BAUDRIMONT. Man bringt 5 Th. Phosphorbromid in groben Stücken mit 1 Th. getrockneter Oxalsäure zusammen, schüttelt, so daß unvollständige Mischung entsteht, wobei Bromwasserstoffsäure mit etwas Brom entweichen und destillirt. Es geht unter 180° durch Phosphorbromür verunreinigtes, dann reines Phosphoroxybromid über. BAUDRIMONT.

Farblose, großblättrige Krystallmasse von 2,822 spec. Gew., H. RITTER; in dünnen Blättchen farblos, in Masse orange. BAUDRIMONT. Schmilzt bei 45 bis 46° RITTER, bei 55° und erstarrt nach wiederholtem Schmelzen schwierig, BAUDRIMONT, siedet bei 195° RITTER, 193° BAUDRIMONT. GLADSTONE erhielt das Oxychlorid als schwere Flüssigkeit, zwischen 170 und 200° siedend. Dampfdichte = 10,06 (Rechn. = 9,916). — Nicht mischbar mit Wasser, zersetzt sich damit langsam in Phosphorsäure und Bromwasserstoffsäure. GLADSTONE. Wird durch Phosphor auch beim Sieden nicht angegriffen, BAUDRIMONT, durch Chlor unter Ausscheidung von Brom zersetzt. Brom bildet anfangs gelbe Krystalle, dann eine Flüssigkeit, welche in der Wärme wieder in Brom und Phosphoroxybromid zerfällt. GLADSTONE.— Schwefelwasserstoff scheint Phosphorsulfobromid zu bilden. Antimonchlorür wirkt heftig unter Bildung von Phosphoroxychlorid, Phosphorbromür, Antimonbromür, Schwefelphosphor und vielleicht auch Antimonoxybromid. BAUDRIMONT. Greift Metalle nicht an, GLADSTONE, nach BAUDRIMONT werden Zinn, und Antimon in Bromverbindungen verwandelt. Bildet mit Weingeist Bromäthyl. BAUDRIMONT. — Löst sich in Vitriolöl, durch Wasser fällbar, GLADSTONE, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, BAUDRIMONT, in Aether und Terpentinöl. GLADSTONE.

			GLADSTONE.	RITTER.	BAUDRIMONT.
P	31	10,80	10,59	10,43	10,24
3 Br	240	83,62	84,22	83,62	83,95
O	16	5,58	4,19	5,95	5,81
PBr^3O	287	100,00	100,00	100,00	100,00

C. *Bromphosphonium* oder *Hydrobrom-Phosphorwasserstoff*. PH^4Br. — Man läßt trocknes Phosphorwasserstoffgas mit Hydrobromgas zusammentreten. Bringt man Bromsilicium mit wenig Wasser (welches Kieselsäure und Bromwasserstoffsäure erzeugt) unter eine mit Phosphorwasserstoffgas gefüllte Glocke, so krystallisirt an den Wandungen Bromphosphonium. SERULLAS. — Farblose durchsichtige oder undurchsichtige Würfel. SERULLAS. Siedpunct etwa 30°, spec. Gew. des Dampfes = 1,906. BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* 68, 430). — Zieht an der Luft Feuchtigkeit an und zerfällt mit Wasser unter heftigem Kochen in Bromwasserstoffsäure und in schwerentzündliches Phosphorwasserstoffgas. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 48, 91; *Pogg.* 24, 344).

	Berechnung.			Maß.	Spec. Gew.
P	31	26,95	P-Dampf	1/2	2,14216
4 H	4	3,48	H-Gas	4	0,27641
Br	80	69,57	Br-Dampf	1	5,52815
PH^4Br	115	100,00	2 M. Phosphorwasserstoff + 2 M. Bromwasserstoffgas	4	7,94672
				1	1,98668

Brom und Schwefel.

A. *Bromschwefel*. — Schwefel löst sich im Brom ohne merkliche Wärmeentwicklung, H. ROSE, zur braunrothen öligen Flüssigkeit, heller als Brom, dunkler als Chlorschwefel. Diese verbreitet an der Luft weiße Nebel, dem Chlorschwefel ähnlich riechend, und röthet trocknes Lackmuspapier sehr schwach, feuchtes stark. Sie wird durch kaltes Wasser nur sehr langsam zersetzt, in der Siedhitze oft unter leichter Verpuffung, unter Bildung von Bromwasserstoff, Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure. Chlor zersetzt sie in Chlorschwefel und freies Brom. BALARD.

Bei gewöhnlicher Temperatur lösen 75 Th. (etwa 1 Atom) Brom 32 (1 Atom) Schwefel auf; in der Hitze mehr, der aber beim Erkalten wieder anschießt. Die Lösung zersetzt sich mit Wasser, schneller beim Schütteln, in Bromwasserstoff, Schwefel und schweflige Säure. Bei der Destillation mit Phosphor geht Bromphosphor über und Schwefel bleibt. Destillirt man die Flüssigkeit für sich, so bleibt die Hälfte des Schwefels zurück und das Destillat ist Bromschwefel, SBr^2, roth, schwerer als Wasser und leicht verdampfbar. Er zersetzt sich mit Wasser auf ähnliche Weise, wird durch Salpetersäure unter heftiger Einwirkung in Hydrobrom und Schwefelsäure verwandelt, zerfällt mit Ammoniak in Schwefel, Stickgas und Bromammonium und erzeugt, als Dampf über glühendes Eisen geleitet, unter Feuerentwicklung Bromeisen und Schwefeleisen. LÖWIG.

Brom scheint mit Schwefel keine proportionirte Verbindungen zu bilden. Destillirt man eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung des Schwefels in Brom theilweise bei sehr geringer Wärme, so hat das Destillat, welches so dunkelroth wie Brom ist, die Zusammensetzung b; der Rückstand bei etwas stärkerer Hitze, doch noch weit unter seinem Siedpunct weiter destillirt, giebt das Destillat c; in der Retorte bleibt ein durch Bromgehalt schmieriger Schwefel, welcher bei der Destillation ein schmieriges braunes Destillat a liefert. Setzt man das Destillat c einer geringen, allmählich steigenden, nicht bis zum Sieden gehenden Hitze bei 3-mal gewechselter Vorlage aus, so geht zuerst Destillat f über, dann Destillat e, beide von der Farbe des Broms, zuletzt Destillat d, welches etwas gelblicher ist; in der Retorte bleibt bromhaltender brauner, schmieriger Schwefel. H. ROSE (*Pogg.* 27, 111).

	a.	b.	c.	d.	e.	f.
S	89,57	78,01	74,42	27,59	15,02	9,38
Br	10,43	21,99	25,58	72,41	84,98	90,62
SBr	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

B. *Sulphurylbromid. Bromschwefelsäure.* $SO^2.Br^2$. — Brom und wasserfreie schweflige Säure vereinigen sich im Sonnenlichte langsam und unvollständig zu dieser Verbindung. — Weiße, feste, flüchtige Krystallmasse, welche beim Erhitzen mit überschüssigem schwefels. Silberoxyd im zugeschmolzenen Glasrohr Bromsilber und wasserfreie Schwefelsäure bildet. $SO^2.Br^2 + Ag^2.O^2.SO^2 = 2AgBr + 2SO^3$. ODLING (*Chem. Soc. Qu. J.* 7, 2; *J. B.* 1854, 308. — *Handbuch*, deutsch von OPPENHEIM, Erlangen 1865. 1, 169). Nach SESTINI (*Bull. soc. chim.* 10, 226) löst flüssige schweflige Säure Brom leicht zur orangerothen Flüssigkeit, welche im Sonnenlichte ihre Farbe nicht ändert.

C. *Schwefelsaure Bromwasserstoffsäure.* — Wasserfreie Schwefelsäure verschluckt Bromwasserstoffsäuregas und zerfließt zur rothen Flüssigkeit. AIMÉ (*J. Pharm.* 21, 88).

D. *Schwefelsaurer Bromschwefel.* — Eine noch flüssige Lösung von Schwefel in Brom verschluckt reichlich den Dampf der wasserfreien Schwefelsäure, ohne Aenderung ihres Aussehens, entwickelt beim Destilliren keine schweflige Säure und läßt Schwefel zurück. Das erste Destillat ist rothbraun, rauchend, leicht löslich in Wasser, welche Lösung freies Brom, Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure hält. Das spätere Destillat ist rothbraun, unter Abscheidung von Schwefel, nicht aber von freiem Brom, sehr langsam in Wasser löslich zu Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure. H. ROSE (*Pogg.* 44, 327).

E. *Brom-Schwefelkohlenstoff.* — Brom löst sich sehr leicht in Schwefelkohlenstoff und wird durch diesen dem Wasser entzogen. LAMPADIUS (*Schw.* 50, 378). — Die rothe schwere Lösung tritt an wässrige Alkalien, nicht an Wasser das Brom ab. LÖWIG. Die Lösung ist rothgelb, bei sehr wenig Brom blaßgelb; 1/30000 Brom, als Bromkalium mit Chlorwasser, welches das Brom frei macht, und Schwefelkohlenstoff geschüttelt, färbt den Schwefelkohlenstoff noch sichtbar. FRESENIUS (*Anal. Zeitschr.* 1, 46). — S. auch die folgende Verbindung.

F. *Kohlenstoffsulfoxybromid.* — Bildet sich nach BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 53, 145; *J. B.* 1858, 218) bei mehrmonatlichem Stehen einer Mischung von Brom mit Schwefelkohlenstoff und Wasser, und wird durch Entfärben der Mischung mit Kalilauge, Destilliren der sich abscheidenden Schicht und Auffangen des zwischen 150 und 200° Uebergehenden für sich erhalten. — Farblos oder hell orangegelb. Riecht eigenthümlich, sehr haftend. Hält keinen Wasserstoff. Löst sich in conc. Natronlauge langsam unter Bildung von schwefels. Natron, Bromnatrium und anderen Producten, unter denen rhombische Tafeln eines (C, Br, S und O haltenden) Natronsalzes. — Bildet beim Erhitzen mit Wasser und Zink auf 250° Wasserstoff, Kohlensäure und Spuren brennbarer kohlenstoffhaltiger Gase; — beim Erhitzen auf 250° mit Wasser und Jodkalium Kohlensäure, Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxyd; — mit Kupfer, Wasser und Jodkalium Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasserstoff. BERTHELOT.

G. *Phosphorsulfobromid. Bromschwefelphosphor.* PBr^3S. — Bildung. 1. Beim Erhitzen von Phosphorbromür mit Schwefel. — 2. Beim Zusammenbringen von Phosphorbromid mit Antimonsulfür. — 3. Beim Einwirken von Schwefelwasserstoff auf Phosphorbromid. BAUDRIMONT. Nach (3) erhielt schon GLADSTONE (*Phil. Mag.* 35, 345; *J. B.* 1849, 244) diese Verbindung, aber ohne sie richtig zu erkennen.

Man destillirt 8½ Th. Phosphorbromür mit 1 Th. Schwefelblumen, gießt das entstandene Gemenge von Phosphorbromür und Phosphorsulfobromid in kalt gehaltenes Wasser, wodurch das Phosphorbromür zersetzt wird und das Phosphorsulfobromid, nöthigenfalls nach dem Abgießen der Flüssigkeit und Aufgießen von frischem kaltem Wasser, zur gelben kugeligen Masse gesteht. Diese wird auf dem Filter gewaschen, zwischen Papier und im Vacuum getrocknet, geschmolzen, von dem sich dabei noch ausscheidenden Wasser und vom Schwefel (welcher durch Einwirkung des Wassers auf

Phosphorsulfobromid entstand) getrennt, nochmals destillirt, mit Wasser behandelt und geschmolzen. BAUDRIMONT.

Schön citrongelbe Blättchen oder amorphe Kugeln. Spec. Gew. 2,72. — Schmilzt bei 39° zur gelblichen lichtbrechenden Flüssigkeit, welche beim Erkalten lange flüssig bleibt und sich beim Festwerden erwärmt. Sie färbt sich beim Erwärmen braun, geräth bei 175° unter Ausgabe von grünlichem Dampf ins Sieden, läßt zu Anfang Phosphorbromür, dann, indem die Temperatur auf 212 bis 215° steigt, unzersetztes Phosphorsulfobromid übergehen, während Schwefel und Schwefelphosphor im Rückstande bleiben. — Phosphorsulfobromid ist nicht entzündlich. Es raucht an feuchter Luft, zersetzt sich mit Wasser in Bromwasserstoff, Phosphorsäure, Schwefelwasserstoff und etwas Schwefel, — mit Chlor in Brom oder Chlorbrom, Phosphorsulfochlorid, oder bei mehr Chlor statt dessen in Phosphorchlorid und Chlorschwefel. Es wird durch conc. Salpetersäure und durch Kalilauge stürmisch zersetzt, greift Metalle an, erhitzt sich mit Alkoholen unter Bildung von Alkoholbromüren, löst Schwefel und Chloroform. BAUDRIMONT.

			BAUDRIMONT.
P	31	10,23	10,16
3 Br	240	79,21	78,66
S	32	10,56	10,67
PBr^3S	303	100,00	99,49

Brom und Selen.

Bromselen. — A. *Selenbromür.* Se^2Br^2. — 1. Brom und Selen vereinigen sich unter heftiger Wärmeentwicklung, bei 15,9 Th. Selen auf 16 Th. Brom zu dunkel blutrothem Selenbromür. Man tropft entweder das Brom zu dem in großen Stücken anzuwendenden Selen und läßt bis zur Vereinigung stehen, oder man übergießt Selenpulver mit Schwefelkohlenstoff und läßt Brom zufließen, bis das Selen ganz oder fast ganz verschwunden ist. — 2. Das Gemenge von 5 Th. Selenbromid und 3 Th. Selen zerfließt bald zu Selenbromür.

Dunkel blutrothe, in größeren Massen fast schwarze, undurchsichtige Flüssigkeit, deren dünne Schichten das Licht schön rubinroth hindurchlassen. Spec. Gew. 3,604 bei 15°. Riecht unangenehm, dem Chlorschwefel einigermaßen ähnlich. Färbt die Haut dauernd rothbraun.

Zerfällt beim Erhitzen theilweis, indem zuerst Bromdampf entweicht, hierauf Selenbromid sublimirt, welchem bei 225 bis 230° unzersetztes Selenbromür und endlich Selen folgt. Auf 80° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, giebt es kein Sublimat, welches aber bei Anwesenheit von überschüssigem Brom oder von Selenbromid auftritt. — Bedeckt sich an feuchter Luft mit wässriger seleniger Säure und Bromwasserstoffsäure und scheidet Selen aus; sinkt in Wasser zu Boden und zersetzt sich langsam in dieselben Producte. $2Se^2Br^2 + 2H^2O = 3Se + SeO^2 + 4HBr$. — Vereinigt sich mit Brom unter Zischen und Erwärmung zu Selenbromid; war das Selenbromür in Schwefelkohlenstoff gelöst, so scheidet Brom das Selenbromid als gelbes Pulver aus. — Wird sehr langsam zersetzt durch wässriges Ammoniak oder Kali, rascher bei Zusatz von Schwefelammonium, die entstehende braune Lösung hält Brommetall und Selenschwefelmetall; aus ihrer Lösung fällt Salzsäure gelbes Schwefelselen. — Cyansilber, in die Lösung von Selenbromür in Schwefelkohlenstoff eingetragen, bildet etwas Selencyan (*Pogg.* 129, 634). — Absoluter

Weingeist zersetzt Selenbromür, besonders rasch das in Schwefelkohlenstoff gelöste, in gelöst bleibendes Selenbromid und rothes flockiges, bald krystallisch werdendes Selen, von dem 57,91 Proc. des angewandten Bromürs erhalten werden. $2Se^2Br^2 = 3Se + SeBr^4$ (Rechn. = 67,38 Proc. Se). Dem Weingeist ähnlich scheint Benzol zu wirken. Ist der Weingeist wasserhaltig, so erfolgt weitere Zersetzung des Selenbromids, also im Ganzen die Zersetzung: $2Se^2Br^2 + 2H^2O = 3Se + SeO^2 + 4HBr$. — Die Lösung von Selenbromür in Jodäthyl zerlegt sich bald unter Bildung von Selenjodür und Bromäthyl. — Selenbromür löst etwa 22 Proc. seines Gewichts an Selen, welches beim Vermischen mit Schwefelkohlenstoff als zähe Masse abgeschieden wird. Es mischt sich mit Schwefelkohlenstoff zur schön rothbraunen Flüssigkeit, es löst sich ohne Zersetzung in Chloroform und in Bromäthyl. SCHNEIDER (*Pogg.* 128, 327; *J. B.* 1866, 130).

			SCHNEIDER. Mittel.
2 Se	159	49,84	49,37
2 Br	160	50,16	49,37
Se^2Br^2	319	100,00	98,74

SCHNEIDER's Formel ist halb so groß. [Ein Aequivalent Selenbromür = Se^2Br = 159,5.]

B. *Selenbromid.* $SeBr^4$. — Bereits von SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 35, 349) erhalten. 1. Das beim Vermischen von Selen mit Brom anfangs entstehende Selenbromür geht bei Zusatz von mehr Brom unter Zischen und Temperaturerhöhung in festes Selenbromid über. Selbst bei viel überschüssigem Brom wird keine bromreichere Verbindung erhalten. Man zerkleinert das entstehende Bromid bei Abschluß von Luft und Gegenwart überschüssigen Broms, so lange der Bromdampf noch verschwindet und entfernt überschüssiges Brom durch einen Luftstrom. — 2. Aus der Lösung von Selenbromür in Schwefelkohlenstoff, Chloroform oder Bromäthyl wird durch Brom Selenbromid als gelbes, undeutlich krystallisches Pulver abgeschieden. — 3. Absoluter Weingeist zerlegt Selenbromür in Selen und Selenbromid. S. oben.

Wird nach 1 als hell rostbraunes Pulver erhalten, welches, wenn es bei Ueberschuß an Brom bereitet wurde, krystallisch ist. Das nach 2 aus der Lösung in Schwefelkohlenstoff gefällte Selenbromid wird neben Natronkalk, wobei der hartnäckig anhängende Schwefelkohlenstoff entweicht, dunkel orangeroth, zuletzt durch Verlust von Brom braun; längeres Hinstellen mit 2 Th. Schwefelkohlenstoff verwandelt auch das nach 1 erhaltene in dasselbe orangerothe Krystallpulver. — Schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig; zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 75 bis 80° unter Auftreten von Bromdampf theilweis, die Hauptmenge sublimirt als bromürhaltiges Selenbromid in schwarzen, glänzenden, sechsseitigen Blättern, eine kleinere als reines Selenbromid in dunkel orangerothen Krystallen, endlich treten dunkelgelbe, zarte, federförmige Krystalle von abweichender Zusammensetzung auf und bleibt Selenbromür. — Riecht widrig nach Chlorschwefel. Zersetzt sich an feuchter Luft in Brom und Selenbromür, löst sich in wenig Wasser mit gelber Farbe, in mehr Wasser zur farblosen Flüssigkeit, welche selenige Säure und Bromwasserstoffsäure hält. $SeBr^4 + 2H^2O = SeO^2 + 4HBr$. — Löst sich in Salzsäure mit brauner Farbe, in Weingeist unter theilweiser Zersetzung, ohne Zersetzung in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Brom-

äthyl. Verhalten gegen selenige Säure s. unten. R. SCHNEIDER (*Pogg.* 129, 450; *J. B.* 1866, 130).

			R. SCHNEIDER.			
			a.	b.	c.	d.
Se	79,5	19,90	19,23	19,54	19,44	19,70
4 Br	320	80,10	79,46	80,36	80,00	80,05
$SeBr^4$	399,5	100,00	98,69	99,90	99,44	99,75

a nach 1, b bei Gegenwart von viel überschüssigem Brom erhalten; c orangerothes Sublimat, d durch Schwefelkohlenstoff orangeroth gewordene Krystalle.

C. *Selenoxybromür.* $SeOBr^2$? — Ein Gemenge von gleichen Atomen Selenbromid und seleniger Säure schmilzt beim Erhitzen zur braunen Flüssigkeit, die zu langen Nadeln gesteht, vielleicht diese Verbindung. SCHNEIDER.

Brom und Jod.

A. *Bromjod.* — a. *Jodbromür.* Bringt man Jod mit wenig Brom zusammen, so entsteht eine rothbraune sublimirbare Krystallmasse. BALARD. — b. *Jodbromid* oder *Fünffach-Bromjod.* JBr^5. Jod bildet mit überschüssigem Brom eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche sich in Wasser unter Abscheidung des etwa überschüssigen Jods oder Broms mit braunrother Farbe löst. Die Lösung bleicht Lackmus, sie bildet mit Alkalien Brommetall und jods. Salz, BALARD, und entfärbt sich im Sonnenlichte durch Bildung von Bromwasserstoffsäure und Jodsäure. LÖWIG. — Wird auch durch Einwirkung von Jod auf Phosphorbromid erhalten. I, 2, 336.

c. *Fünffach-Bromjodhydrat.* — In dem Gemisch von Fünffach-Bromjod und wenig Wasser entstehen in der Kälte braungelbe Spieße, welche über $+ 4^0$ in Bromjod und Wasser zerfallen und in der Kälte sich wieder erzeugen. LÖWIG.

B. *Jodhaltige Bromwasserstoffsäure.* — Wässrige Bromwasserstoffsäure von 1,486 spec. Gew. bei 20^0 löst 3 bis 4 Proc. ihres Gewichts an Jod. BINEAU.

Fernere Verbindungen des Broms.

A. Mit Chlor. — B. Mit Stickstoff und Sauerstoff. — C. Mit den Metallen. Man erhält die *Brommetalle, Bromüre:* 1. Durch Zusammenbringen von Brom und Metall. Kalium, Arsen, Antimon und Zinn verbinden sich mit tropfbarem Brom unter lebhafter Feuerentwicklung, ersteres unter Verpuffung; Wismuth, Eisen und Quecksilber verbinden sich mit Brom in der Kälte ohne Feuererscheinung, in der Hitze mit solcher; Gold verbindet sich in der Kälte allmählich, Platin nicht. BALARD. LÖWIG. Auch das in Wasser gelöste Brom vereinigt sich mit vielen Metallen. — 2. Mehrere Metalle entziehen der Bromwasserstoffsäure das Brom, entweder wenn man Bromwasserstoffsäuregas über das nöthigenfalls erhitzte Metall leitet (I, 2, 331), oder wenn man sie mit der wässrigen Säure zusammenbringt. — 3. Ueber glühendes Kali, Natron, glühenden Baryt oder Kalk geleiteter Bromdampf bildet unter Feuererscheinung und Entwicklung von Sauerstoff Brommetall; aus kohlens. Alkalien treibt das Brom zugleich die Kohlensäure aus; das Silberoxyd zersetzt es in der Kälte, dagegen zersetzt es in der Hitze nicht das schwefels. Kali, die Magnesia, Zirkonerde und das Zinkoxyd. BALARD. Mit wässrigen Alkalien bildet Brom Brommetall und unterbromigs. oder, bei überschüssigem Brom, broms. Alkali. S. I, 2, 326. — Wässriges Am-

moniak bildet mit Brom Bromammonium und Stickgas ($4NH^3 + 3Br = 3(NH^4Br) + N$) mit Spuren unterbromigs. Ammoniak. SCHÖNBEIN, FRESENIUS; vermischt man Brom mit Ammoniak und Kalkmilch, so wird Bromcalcium erhalten. STAS. In entsprechender Weise gewinnt CASTELHAZ (*Compt. rend.* 70, 1050; *Chem. Centr.* 1870, 357) Bromnatrium. — 4. Durch Glühen einiger broms. Salze für sich oder mit Kohle. I, 2, 329. Zur Darstellung von Brommetallen bringt man daher Brom mit Wasser und der richtigen Menge Alkali zusammen, dampft ab und glüht das Gemenge von Brommetall und broms. Alkali für sich oder mit Kohle. — Oder man löst Brom in überschüssigem Baryt- oder Kalkhydrat, verdunstet zur Krystallisation, fällt die broms. Salze mit Weingeist von 90 Proc. und gewinnt Brommetall aus der Lösung durch Destilliren und Abdampfen zur Krystallisation, aus dem broms. Salz durch Glühen mit Kohle. HENNER u. HOHENHAUSEN (*Dingl.* 173, 360; *J. B.* 1864, 148). — 5. Mit Bromwasserstoffsäure zusammengebrachte Metalloxyde bilden bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur Brommetall und Wasser. KLEIN (*Ann. Pharm.* 128, 237; *J. B.* 1863, 155) stellt aus Brom, Phosphor und Wasser (phosphorsäurehaltige) Bromwasserstoffsäure dar und neutralisirt mit Kalk oder Magnesia alba. FAUST (*N. Br. Arch.* 131, 126; *J. B.* 1867, 175) bringt 1 Th. Schwefel, 12 Th. Brom und aus 7 Th. Kalk bereitete Kalkmilch zusammen und entfernt den gleichzeitig gebildeten schwefels. Kalk mit Weingeist. $2S + 6Br + 4CaO = 3CaBr^2 + Ca.O^2.SO^2$. — Die Brommetalle sind den Chlormetallen sehr ähnlich, bei gewöhnlicher Temperatur fest, meist schon bei geringer Hitze schmelzbar und bei höherer meistens verdampfbar. Sie sind schwieriger verdampfbar, als die entsprechenden Jodmetalle, leichter als die entsprechenden Chlormetalle, und zwar wächst bei den Verbindungen des Jods, Broms und Chlors mit ein und demselben Metall die Flüchtigkeit im umgekehrten Verhältniß mit dem Atomgewicht. BUNSEN (*Ann. Pharm.* 138, 263; *J. B.* 1866, 772). — Nur wenige Brommetalle (Gold, Platin) verlieren in der Hitze das Brom. An der Luft geglüht, zerfallen mehrere in Bromdampf und Metalloxyd. BERTHEMOT. — Chlor treibt in der Hitze das Brom aus, Chlormetall erzeugend; Salzsäure zersetzt sie in der Glühhitze in Chlormetall und Bromwasserstoffsäuregas vom Volum des salzsauren Gases. Trockne Borsäure zersetzt das Bromkalium nicht in der Glühhitze, außer bei Zutritt von Wasser, wo bors. Kali und Bromwasserstoffsäuregas entstehen. BALARD. Conc. Salpetersäure entwickelt aus Bromkalium rothbraune Dämpfe, anscheinend ein Gemenge von bromsalpetriger Säure, Bromsalpetersäure und Bromuntersalpetersäure. LANDOLT. Conc. Schwefelsäure scheidet aus den Brommetallen Brom mit Hydrobrom (I, 2, 331), unter Bildung von schwefliger Säure. Mit saurem schwefels. Kali geschmolzen, entwickeln sie schweflige Säure und Brom. BERZELIUS. Auch durch Erhitzen mit Braunstein wird Brom frei gemacht. DOVERI u. STEFANELLI (*Cimento* 6, 289; *J. B.* 1857, 123). Einer mit Kupferoxyd gesättigten Phosphorsalzperle zugefügt, ertheilen sie der Löthrohrflamme dieselbe blaue Farbe, wie die Chlormetalle, doch zieht sich die Farbe mehr ins Grünliche. BERZELIUS. Reine Brommetalle, mit chroms. Kali und Vitriolöl destillirt, liefern reines Brom, welches sich mit Ammoniakwasser entfärbt; ist ein Chlormetall beigemengt, so geht zugleich Chromoxychlorid über, welches mit dem Ammoniak eine gelbe Flüssigkeit erzeugt. H. ROSE (*Analyt. Chemie*, Braunschweig 1851, 1, 572).

Die Brommetalle lösen sich entweder in Wasser und bleiben beim Abdampfen unverändert zurück, oder sie lösen sich in Wasser, entwickeln beim Abdampfen mit den Wasserdämpfen Bromwasserstoffsäure und lassen Metalloxyd (Bromerdmetalle), oder sie zersetzen sich mit Wasser in Oxyd

und wässrige Bromwasserstoffsäure, doch so, daß das Metalloxyd etwas Brommetall zurückhält und in der Bromwasserstoffsäure etwas Metalloxyd gelöst bleibt (Arsen, Antimon, Wismuth, Tellur). In Wasser unlöslich oder fast unlöslich sind Kupfer-, Quecksilber-, Thalliumbromür, Bromblei und Bromsilber; daher fällen die wässrigen Brommetalle diese Metallsalze, und zwar die Bleioxydsalze weiß, die Quecksilberoxydulsalze gelblichweiß, die Silbersalze weiß oder gelblichweiß. Das gefällte Bromblei löst sich in viel Wasser, weit schwieriger als Chlorblei, das Bromsilber löst sich nicht in verdünnter Salpetersäure, auch löst es sich nur in conc. Ammoniakwasser. Löwig. Saures Wasser löst nicht über 1 Zehnmilliontel Bromsilber. Stas. S. auch Lassaigne (*J. Chim. méd.* 8, 520). — Die wässrigen Brommetalle zeigen folgende Reactionen. Chlor macht das Brom frei unter Bildung eines Chlormetalls. Daher färbt Chlorwasser oder Chlorgas die Lösungen gelb oder gelbroth, worauf beim Schütteln mit Aether [besser mit Chloroform und noch besser mit Schwefelkohlenstoff, Fresenius, nicht aber mit Benzol, Moride (*Compt. rend.* 35, 789; *J. B.* 1852, 720)] eine rothgelbe, bei sehr wenig Brom blaßgelbe Schicht entsteht, welche sich von der größtentheils entfärbten wässrigen Flüssigkeit sondert; auch färbt das freigewordene Brom Stärkmehlkleister pomeranzengelb. Mit Hülfe von Chlor und Schwefelkohlenstoff läßt sich noch 1/30000 Brom erkennen; hält die Lösung gleichzeitig ein Jodmetall, so tropft man Chlorwasser ein, bis die Jodreaction verschwunden, dann bis zum Eintreten der Bromreaction. Fresenius. Hat man zu einem Gemenge von Jod- und Brommetall, welches mit Chloroform vermischt ist, Chlorwasser gesetzt, bis die anfangs durch frei werdendes Jod entstehende blaue oder bei Verdünnung rosenrothe Farbe wieder verschwunden ist, so färbt weiterer Zusatz von Chlorwasser jetzt, durch frei werdendes Brom, das Chloroform gelb, dann orange, wieder gelb, endlich wenn auf 1 At. Brom 2 At. Chlor verbraucht sind, gelbweiß, welche Färbung dem Einfach-Chlorbrom entspricht und durch mehr Chlorwasser allmählich verschwindet, völlig dann, wenn alles Brom in Fünffach-Chlorbrom verwandelt ist. A. Reimann (*Ann. Pharm.* 115, 140; *J. B.* 1860, 626). Versetzt man bei Anwesenheit von Jodmetall mit Salzsäure und klarem Stärkekleister, dann mit Chlorwasser bis zum Verschwinden der Jodreaction, so wird die anfangs indigblaue Lösung bei Abwesenheit von Brom durch Weinroth farblos, bei Anwesenheit von Brom bräunlich orangegelb. Marsson (*N. Br. Arch.* 66, 281; *J. B.* 1851, 621).

Auch unterchlorigs. Salze, wie Chlorkalk, setzen das Brom in Freiheit (s. Phipson, *Compt. rend.* 65, 176; *J. B.* 1867, 838), desgleichen, besonders in der Wärme, Vitriolöl, Chlorsäure, Salpetersäure. Auch dient zur Abscheidung des Broms ein Gemisch von Bariumhyperoxyd und Salzsäure, Reynoso (*Ann. Chim. Phys.* [3] 26, 285; *J. B.* 1849, 574), oder übermangans. Kali. O. Henry (*J. Pharm.* [3] 27, 423; *J. B.* 1855, 790). — Ein wässriges Brommetall, mit Kupfervitriol gemischt, giebt auf polirtem Silber einen schwarzen Fleck. Berzelius. In conc. Lösung mit Kupfervitriol, dann ohne Umrühren mit viel Vitriolöl versetzt, scheidet es einen schwarzen Niederschlag von wasserfreiem Kupferbromid ab. H. Rose.

Die Brommetalle vereinigen sich bisweilen mit den Oxyden desselben Metalls zu *Oxybromüren*, welche jedoch nach starkem Austrocknen noch Wasser enthalten. — Viele Brommetalle verbinden sich mit Ammoniak, elektronegative Brommetalle vereinigen sich mit elektropositiven zu den *Bromsalzen* v. Bonsdorff's.

Das Brom ist ein Bestandtheil vieler künstlich dargestellten organischen Verbindungen.

ZEHNTES KAPITEL.

CHLOR.

Chlor überhaupt: Scheele. *Opusc.* 1, 247. — Westrumb. *Crell Ann.* 1790, 1, 3. — Berthollet. *Mém. de l'acad. des sc. à Paris* 1785, 276; *Crell Ann.* 1790, 2, 444. — *Ann. Chim.* 84, 54; *Gilb.* 42, 299. — Chenevix. *Nichols. J. of Nat. Phil.* 1802, 171 u. 229; *A. Gehl.* 1, 583; Ausz. *Gilb.* 12, 416. — Humphry Davy. *Schw.* 3, 79, 93, 95, 205 u. 256; *Gilb.* 35, 460; 36, 188; 39, 3, 43 u. 90. — *Gilb.* 45, 117. — Gay-Lussac u. Thénard. *Recherches* 2, 93. — *Mém. d'Arcueil* 2, 357; Ausz. *Gilb.* 35, 8. — Gay-Lussac. *Ann. Chim.* 91, 96; *Schw.* 14, 79. — Berzelius. *Gilb.* 37, 458; 38, 217 u. 227; 42, 288 u. 299.

Friedr., Graf v. Stadion. Chloroxyd und Ueberchlorsäure. *Gilb.* 52, 197 u. 339.

H. Davy u. Faraday. Tropfbares Chlor. *Phil. Transact.* 1823, 160 u. 198; *Ann. Phil.* 5, 304 u. 393; *Kastn. Arch.* 1, 89; Ausz. *Schw.* 38, 116.

Faraday. Chlorhydrat. *Quart. J. of Sc.* 15, 71; *Kastn. Arch.* 1, 89; Ausz. *Schw.* 38, 116 u. 301.

Unterchlorige Säure und Bleichsalze: Berthollet. *Stat. chim.* 2, 183; *A. Gehl.* 1, 631. — Wagenmann. *Gilb.* 35, 115. — Geiger. *Repert.* 15, 40. — *Mag. Pharm.* 8, 79. — Robiquet. *J. Pharm.* 10, 93. — Grouvelle. *Ann. Chim. Phys.* 17, 37; *Schw.* 33, 428. — Berzelius. *Pogg.* 12, 529. — Liebig. *Pogg.* 15, 541. — Soubeiran. *Ann. Chim. Phys.* 48, 113; *Ann. Pharm.* 1, 257. — Balard. *Ann. Chim. Phys.* 57, 225; Ausz. *Ann. Pharm.* 14, 167 u. 298; *J. pr. Chem.* 4, 152. — Martens. *Ann. Chim. Phys.* 61, 193; *J. pr. Chem.* 8, 264. — Gay-Lussac. *Compt. rend.* 14, 927; *Ann. Pharm.* 43, 153; *Berzel. J. B.* 20, 63; 23, 62. — Dettmer. *Ann. Pharm.* 38, 31. — Pelouze. *Ann. Chim. Phys.* [3] 7, 176; *Berzel. J. B.* 23, 63. — Williamson. *Ann. Pharm.* 54, 133; *Berzel. J. B.* 26, 141. — Kolb. *Ann. Chim. Phys.* [4] 12, 266; *J. B.* 1867, 192, 837 u. 909.

Chlorige Säure: Millon. *Ann. Chim. Phys.* [3] 7, 298; *Ann. Pharm.* 46, 281; *Berzel. J. B.* 23, 68; 24, 62. — Schiel. *Ann. Pharm.* 108, 128; 109, 317; 112, 73; 116, 115; *J. B.* 1858, 101; 1859, 97 u. 99; 1860, 96. — Carius. *Ann. Pharm.* 140, 317; 142, 129; 143, 321. — M. Brandau. *Ann. Pharm.* 151, 340; *Chem. Centr.* 1870, 157.

Unterchlorsäure: Stadion. *Gilb.* 52, 197 u. 339. — H. Davy. *Schw.* 3, 256. — *Phil. Trans.* 1815, 214; *Ann. Chim. Phys.* 1, 76. — Gay-Lussac. *Ann. Chim. Phys.* 8, 408. — Soubeiran. *Ann. Chim. Phys.* 48, 113. — J. Davy. *N. Ed. Phil. J.* 17, 49. — Millon. *A. a. O.* — Calvert u. Davies. *Chem. Soc. Qu. J.* 11, 193; *Ann. Pharm.* 110, 344; *J. B.* 1858, 101. — H. L. Cohn. *J. pr. Chem.* 83, 53; *J. B.* 1861, 833.

Chlorsäure: Vauquelin. *Ann. Chim.* 95, 91; *Gilb.* 52, 295; *N. Tr.* 1, 1, 242 und 1, 2, 268. — Serullas. *Ann. Chim. Phys.* 45, 204 u. 270. — Kämmerer. *Pogg.* 138, 399.

Ueberchlorsäure: Stadion. *Gilb.* 52, 197 u. 339. — Serullas. *Ann. Chim. Phys.* [illegible] 270; *J. Chim. méd.* 7, 97; *Pogg.* 21, 164. — *Ann. Chim. Phys.* 46, 294, [illegible] u. 323; *Pogg.* 22, 289. — Mitscherlich. *Pogg.* 25, 298. — H. E. Roscoe. *Ann. Pharm.* 121, 346; *J. B.* 1861, 144.

Salzsäure: Will. Henry. *Phil. Trans.* 1800, 188; *Scher. J.* 5, 439; Ausz. *Gilb.* [illegible] 265. — *Phil. Trans.* 1812, 238; *Gilb.* 47, 337.

Phosgen: J. Davy. *Phil. Trans.* 1812, 144; *Schw.* 3, 429; 9, 199; *Gilb.* 40, [illegible] 43, 296. — Regnault. *Ann. Chim. Phys.* 69, 180; *J. pr. Chem.* 18, [illegible] A. W. Hofmann. *Ann. Pharm.* 70, 139; *J. B.* 1849, 355. — Wilm u. Wischin. *Ann. Pharm.* 147, 150; *J. B.* 1868, 175. — Schützenberger. [illegible]

rend. 66, 667 u. 747; *Bull. soc. chim.* [2] 10, 188; *Chem. Centr.* 1869, 128 u. 623; *J. B.* 1868, 174. — *Compt. rend.* 69, 352; *Bull. soc. chim.* [2] 12, 198; *Ann. Pharm.* 154, 375. — Emmerling u. Lengyel. *Deutsche Ges. Ber.* 2, 546; *Ann. Pharm. Suppl.* 7, 101. — Berthelot. *Bull. soc. chim.* [2] 13, 9, 14, 15 u. 391; *Ann. Pharm.* 156, 216, 228, 229 u. 223.

Chlorbor: Berzelius. *Pogg.* 2, 147. — Dumas. *Ann. Chim. Phys.* 31, 436; 33, 376. — Wöhler u. H. Deville. *Ann. Chim. Phys.* [3] 52, 84; *J. B.* 1857, 94. — Gustavson. *Zeitschr. Chem.* [2] 6, 521; *Deutsche Ges. Ber.* 3, 426.

Chlorphosphor: Gay-Lussac u. Thénard. *Recherches* 2, 176. — H. Davy. *Schw.* 3, 83 u. 98. — *Gilb.* 39, 6. — Berzelius. *Ann. Chim. Phys.* 2, 224. — Serullas. *Ann. Chim. Phys.* 42, 25; *Schw.* 57, 366; *Pogg.* 17, 161. — Wurtz. *Compt. rend.* 24, 288; *Ann. Chim. Phys.* [3] 20, 472; *Ann. Pharm.* 64, 245; *J. B.* 1847 u. 1848, 362. — Cahours. *Ann. Chim. Phys.* [3] 20, 369; *J. pr. Chem.* 41, 368; *J. B.* 1847 u. 1848, 363. — *Ann. Chim. Phys.* [3] 23, 329; *Ann. Pharm.* 70, 39; *J. B.* 1847 u. 1848, 363. — Persoz u. Bloch. *Compt. rend.* 28, 86 u. 389; *J. B.* 1849, 244. — Gladstone. *Phil. Mag.* [3] 35, 345; *J. pr. Chem.* 49, 40; *J. B.* 1849, 243. — *Chem. Soc. Qu. J.* 3, 5; *Ann. Pharm.* 74, 88; *J. B.* 1850, 276. — Gerhardt. *Ann. Pharm.* 87, 66; *J. B.* 1852, 442; — u. Chiozza. *Ann. Pharm.* 87, 290; *J. B.* 1853, 392. — H. Schiff. *Ann. Pharm.* 102, 111; *J. B.* 1857, 104. — *Ann. Pharm.* 106, 116; *J. B.* 1858, 74. — R. Weber. *Pogg.* 107, 375; *J. B.* 1859, 77 u. 80. — Baudrimont. *Ann. Chim. Phys.* [4] 2, 5; *J. B.* 1860, 75; 1861, 113, 114, 115; 1862, 53. — Chevrier. *Compt. rend.* 63, 1003; *J. pr. Chem.* 100, 481; *J. B.* 1866, 115. — *Compt. rend.* 68, 1174; *Deutsche Ges. Ber.* 2, 282.

Chlorschwefel: Thomson. *Nichols. J. of Nat. Phil.* 6, 96; *N. Gehl.* 6, 332. — *Ann. Phil.* 15, 408; *N. Tr.* 5, 2, 322. — H. Davy. *Elem. d. chem. Theils d. Naturwissensch.* 253. — A. Berthollet. *Mém. d'Arcueil* 1, 161; *N. Gehl.* 6, 352. — Buchholz. *N. Gehl.* 9, 172. — Ridolfi. *Schw.* 22, 303. — Dumas. *Bull. Philom. des sc.* 1825, 23. — *Ann. Chim. Phys.* 49, 204. — H. Rose. *Pogg.* 21, 431; 24, 303; 27, 107; 42, 517 u. 542; 44, 291; 46, 167; 52, 69. — Millon. *Compt. rend.* 6, 207; *J. pr. Chem.* 16, 57. — *Ann. Chim. Phys.* [3] 29, 237; *Ann. Pharm.* 76, 235; *J. B.* 1850, 275. — Regnault. *Ann. Chim. Phys.* 69, 170; 71, 445; *J. pr. Chem.* 18, 93; 19, 243. — Wöhler. *Ann. Pharm.* 73, 374; *J. B.* 1850, 274. — u. Hiller. *Ann. Pharm.* 93, 274; *J. B.* 1855, 301. — Carius. *Ann. Pharm.* 106, 291; *J. B.* 1856, 89. — *Ann. Pharm.* 110, 209; 111, 93; *J. B.* 1859, 84 u. 87. — *Ann. Pharm.* 131, 165; *J. B.* 1864, 326 u. 347. — Chevrier. *Compt. rend.* 63, 1003; *J. B.* 1866, 115 u. 212. — *Compt. rend.* 64, 302; *Chem. Centr.* 1868, 46; *J. B.* 1867, 158. — Baudrimont. *Compt. rend.* 64, 368; *J. B.* 1867, 159. — Hübner u. Guerout. *Zeitschr. Chem.* [2] 6, 455; *Chem. Centr.* 1870, 662.

Thionylchlorid: Persoz u. Bloch. *Compt. rend.* 28, 86. — Kremers. *Ann. Pharm.* 70, 297. — H. Schiff. *Ann. Pharm.* 102, 111; *J. B.* 1857, 104. — Carius. *An den beim Chlorschwefel a. O.* — Wurtz. *Compt. rend.* 62, 460; *Bull. soc. chim.* [2] 5, 243; *Ann. Pharm.* 139, 375; *J. B.* 1866, 124. — A. Michaelis. *Jenaer Zeitschr.* 6, 79; *Zeitschr. Chem.* [2] 6, 460.

Sulfurylchlorid: Regnault. *Ann. Chim. Phys.* 69, 170; 71, 445; *J. pr. Chem.* 18, 93; 19, 243; *Berzel. J. B.* 19, 198.

Chlorwasserstoffschwefelsäure: Williamson. *Lond. Roy. Soc. Proc.* 7, 11; *Ann. Pharm.* 92, 242; *J. B.* 1854, 307. — *Chem. Soc. Qu. J.* 10, 97; *J. pr. Chem.* 73, 73; *J. B.* 1857, 440. — Baumstark. *Ann. Pharm.* 140, 75; *J. B.* 1866, 283. — Williams. *Chem. Soc. J.* [2] 7, 301; *Bull. soc. chim.* [2] 13, 228.

Pyroschwefelsäurechlorid: H. Rose. *Pogg.* 44, 291; *Berzel. J. B.* 19, 201. — Rosenstiehl. *Compt. rend.* 53, 658; *J. B.* 1861, 120. — Schützenberger. *Compt. rend.* 69, 352; *Ann. Pharm.* 154, 375. — H. E. Armstrong. *J. pr. Chem.* [2] 1, 244; *Deutsche Ges. Ber.* 2, 712; 3, 730. — Proudhomme. *Compt. rend.* 70, 1137; *Ann. Pharm.* 156, 342. — A. Michaelis. *Jenaer Zeitschr.* 6, 235, 240 u. 292; *Zeitschr. Chem.* [2] 7, 149 u. 152.

Chlorselen: Berzelius. *Ann. Chim. Phys.* 9, 225. — R. Weber. *Pogg.* 108, 615; *J. B.* 1859, 90. — Baudrimont. *Ann. Chim. Phys.* [4] 2, 5. — A. Michaelis. *Jenaer Zeitschr.* 6, 79; *Zeitschr. Chem.* [2] 6, 460.

Chlorjod: GAY-LUSSAC. *Ann. Chim.* 91, 5; *Gilb.* 49, 8. — WÖHLER. *Pogg.* 8, 95. — SERULLAS. *Ann. Chim. Phys.* 43, 208; *J. Chim. méd.* 6, 336; *Pogg.* 18, 116; *N. Tr.* 21, 2, 256. — *Ann. Chim. Phys.* 45, 59 u. 199; *J. Chim. méd.* 7, 9 u. 93; *Pogg.* 21, 164. — SOUBEIRAN. *J. Pharm.* 23, 49. — KANE. *Phil. Mag. J.* 10, 430; Ausz. *J. pr. Chem.* 11, 250. — BUNSEN. *Ann. Pharm.* 84, 1; *J. B.* 1852, 352. — J. TRAPP. *Petersb. Akad. Bull.* 13, 13; *J. pr. Chem.* 63, 108; *J. B.* 1854, 310. — SCHÜTZENBERGER. *Zeitschr. Chem.* 5, 1; *J. B.* 1862, 78. — R. WEBER. *Pogg.* 128, 459; *J. B.* 1866, 138.

Chlormetalle: VAL. ROSE. *A. Gehl.* 6, 22. — GAY-LUSSAC u. THÉNARD. *Recherches* 2, 94. — H. DAVY. *Gilb.* 39, 43. — J. DAVY. *Schw.* 10, 311. — A. VOGEL. *Schw.* 32, 51.

Chlorine, Halogen, oxydirte, oxygenirte, dephlogistisirte Salzsäure; als Gas: *Chlorgas, oxygenirt-salzsaures Gas, zündendes Salzgas.*

Geschichte. Aus dem Kochsalz scheinen die Alchemisten zuerst die wässrige Salzsäure erhalten zu haben; PRIESTLEY entdeckte mit seinem pneumatischen Quecksilberapparate das salzs. Gas. Bei der Behandlung von Braunstein mit Salzsäure erhielt SCHEELE 1774 zum ersten Male das Chlorgas, welches Er nach der damaligen Lehre als eine ihres Phlogistons beraubte, also *dephlogistisirte Salzsäure* ansah. BERTHOLLET zeigte 1785, der eben aufgekommenen antiphlogistischen Chemie gemäß, daß dieses Chlor als eine mit Sauerstoff verbundene, als eine oxygenirte Salzsäure zu betrachten sei, eine bis 1809 allgemein angenommene Meinung. In diesem Jahre zeigten jedoch GAY-LUSSAC u. THÉNARD, durch viele Versuche unterstützt, daß sich die chemischen Verhältnisse des Chlors auch verstehen lassen, wenn man dasselbe als einfache Substanz betrachtet. H. DAVY war der erste, welcher 1810 dieser jetzt allgemein angenommenen Ansicht den Vorzug und dem Chlor seinen Namen gab.

Schon BERTHOLLET kannte die durch farbenzerstörende Kraft ausgezeichneten Verbindungen, welche aus Chlor und wässrigen Alkalien erhalten werden, die sogenannten *Chloralkalien.* BERZELIUS (*Lärbok,* 2. Upl., 1, 489, 628 u. 631; *Berzel. J. B.* 8, 158) begründete 1817 die Ansicht, in den wässrigen Chloralkalien sei neben Chlormetall das Alkalisalz einer im Vergleich zur Chlorsäure sauerstoffärmeren Säure des Chlors, wahrscheinlich der Säure Cl^2O^3 enthalten. BALARD zeigte 1834, daß die Bleichsalze Gemische von Chlormetall mit unterchlorigs. Alkali sind (eine Ansicht, welche nach KOLB's Untersuchungen nicht auf den trocknen Chlorkalk ausgedehnt werden darf) und stellte die *unterchlorige Säure* für sich dar. — MILLON entdeckte 1843 die *chlorige Säure.* H. DAVY und Graf STADION entdeckten 1815 gleichzeitig das *Chloroxyd* oder die *Unterchlorsäure,* welche von CHENEVIX bemerkt, aber für Chlorsäure gehalten war. BERTHOLLET lehrte zuerst einige chlors. Salze kennen, welche CHENEVIX 1802 genauer untersuchte und aus welchen es GAY-LUSSAC 1814 gelang, die wässrige *Chlorsäure* abzuscheiden. — Die 1815 vom Grafen STADION entdeckte *Ueberchlorsäure* wurde genauer untersucht von SERULLAS, welcher die krystallisirte Ueberchlorsäure, von ROSCOE, welcher das Ueberchlorsäurehydrat isolirte.

Das *Phosgengas* entdeckte J. DAVY, das *Chlorbor* BERZELIUS 1824, das *Phosphorchlorür* GAY-LUSSAC u. THÉNARD 1808, das *Phosphorchlorid* H. DAVY, das *Phosphoroxychlorid* AD. WURTZ 1847; — den *Chlorschwefel* HAGEMANN 1781 (*Crell N. Entd.* 1, 74) und THOMSON 1804, das *Pyroschwefelsäurechlorid* H. ROSE 1838, das *Sulfurylchlorid* REGNAULT 1838, die *Chlorwasserstoffschwefelsäure* WILLIAMSON 1854, das *Chlorthionyl* H. SCHIFF 1857; — das *Chlorselen* BERZELIUS, das *Selenoxychlorid* R. WEBER; — das *Chlorjod* GAY-LUSSAC, das *Chlorbrom* BALARD. Die *Chlormetalle* wurden am frühesten von GAY-LUSSAC u. THÉNARD untersucht.

Vorkommen. In großer Menge: im Mineralreiche als Salzsäure, Salmiak, in Verbindung mit Kalium, Natrium, Blei, Eisen (als Eisenchlorid), Quecksilber (als Calomel) und Silber. Im Carnallit mit Kalium, Magnesium und Wasser, im Tachhydrit mit Calcium, Magnesium und Wasser. Als wasserfreies Bleioxychlorid und als wasserhaltiges Kupferoxychlorid. — Die Pflanzenaschen halten Chlormetalle, auch die der Landpflanzen als stetigen, wenigstens für gewisse Lebensvorgänge unentbehrlichen Bestandtheil (*Naturf.* 4, 71). — Von den Flüssigkeiten des Thierkörpers halten der Magensaft freie Salzsäure und Chlormetalle, Harn und Blut Chlornatrium, die Fleischflüssigkeit Chlorkalium, Milch und Eiweiß viel Chlorkalium und wenig Chlornatrium.

Darstellung. 1. *Als Gas.* a. Man erhitzt Braunstein mit conc. Salzsäure. $MnO^2 + 4HCl = MnCl^2 + 2H^2O + 2Cl$. Auf 1 Th. Braunstein ungefähr 4 Th. käufliche Salzsäure; oder überschüssiger Braunstein in groben staubfreien Stücken und Salzsäure, so viel, daß sie denselben nicht völlig bedeckt. Der nicht verbrauchte Braunstein dient nach dem Abwaschen zur nächsten Operation. — b. Man erhitzt Braunstein mit Kochsalz und mäßig verdünnter Schwefelsäure. $MnO^2 + 2NaCl + 2H^2.O^2.SO^2 = Mn.O^2.SO^2 + Na^2.O^2.SO^2 + 2H^2O + 2Cl$. Nach Andern so viel Schwefelsäure, daß halbgesättigtes schwefels. Natron entsteht. Brauchbare Verhältnisse sind: 2 Th. Braunstein, 3 Th. Kochsalz, 9 Th. einer vorher erkälteten Mischung von 5 Th. Vitriolöl mit 4 Th. Wasser. Diese Mischung entwickelt beim Zusammengießen kaum Chlor; bei gelindem Erwärmen entweicht das Chlor in regelmäßigem Gasstrome fast wasserfrei und ohne erhebliches Aufschäumen, so daß der Hals des Kolbens und Waschflasche sich erst gegen Ende der Operation zu erwärmen beginnen. — c. Man erwärmt saures chroms. Kali mit überschüssiger Salzsäure. Oder man stellt aus saurem chroms. Kali und Salzsäure chroms. Chlorkalium dar und erwärmt dieses auf 100°, wo trocknes Chlor entweicht. Der Rückstand läßt sich durch Auflösen in Salzsäure wieder in das ursprüngliche Salz verwandeln (? Kr.). Gentele (*Dingl.* 125, 452; *Techn. J. B.* 1861, 177).

Das Chlor wird durch Waschen mit Wasser von beigemengter Salzsäure und mit übergerissenem Chlormangan befreit und mit Hülfe von Vitriolöl oder Chlorcalcium getrocknet. Um es völlig frei von Azotylchlorid zu erhalten, behandelt Stas das zur Entwicklung dienende Braunsteinpulver mit kochender verdünnter Schwefelsäure. — Man fängt das Chlor über warmem oder über kochsalzhaltigem Wasser auf, da es von kaltem zu reichlich verschluckt wird, oder leitet es auf den Boden einer trocknen Flasche.

Fabrikmäßig entwickelt man Chlor in Trögen von Sandstein, welche zuvor in Theer gekocht sind, oder in solchen von gebranntem Thon. Der Braunstein liegt auf einem Sandsteinrost oder in thönernen siebartig durchbrochenen Gefäßen. Eine seitliche Oeffnung des Troges gestattet die Manganlauge abzulassen, ein thönernes Gasleitungsrohr führt das nöthigenfalls zu waschende oder zu trocknende Chlor fort. Nachdem die Salzsäure von 21—22° B. in geeigneter Weise aufgegossen, erwärmt man entweder mit Hülfe eines Mantels, in den man Dampf einleitet oder durch directes Einleiten von Wasserdampf, je nachdem man leichter aufschließbaren oder schwerer löslichen Braunstein anwendet. 16 bis 17 Proc. der angewandten Salzsäure bleiben unzersetzt.

Zur technischen Gewinnung von Chlor sind folgende Verfahren in Vorschlag gebracht, von denen jedoch bis 1870 nur das 3. (und zwar in Tennant's Fabrik in Glasgow) Eingang gefunden hat (*Rapp. du jury internat. de l'expos. de 1867* 7, 46). — 1. Man läßt mit Luft gemischtes Salzsäuregas über rothglühende Ziegelsteine streichen, wobei Chlor, Wasser und Stickgas erhalten werden. Oxland (*Chem. Gaz.* Nr. 72, 439; *Berzel. J. B.* 26, 136). So wird nur wenig Chlor erhalten, aber die Gegenwart von schwefels. Kupferoxyd und von porösen Substanzen vervollständigt die Zersetzung der Salzsäure, ohne daß der Kupfervitriol dabei dauernd verändert wird. Daher leitet man das Gemenge von Salzsäuregas und Luft über Ziegelstücke, welche mit Kupfervitriol getränkt und auf 370 bis 400° erhitzt sind, wobei alles Chlor in Freiheit gesetzt wird. H. Deacon (*Chem. News* 22, 157; *Chem. Centr.* 1870, 723; *Deutsche Ges. Ber.* 3, 875). Ueber die bei diesem Proceß freiwerdende Wärme siehe J. Thomsen (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 955) und Hurter's Entgegnung (*das.* 4, 199), über letztere: *Chem. Centr.* 1871, 209. — 2. Man zersetzt Salzsäure durch Salpetersäure ($2H.O.NO^2 + 4HCl = N^2O^3 + 4Cl + 3H^2O$) und verwendet die salpetrige Säure zur Schwefelsäurefabrikation. — 3. Man zersetzt mit Chilisalpeter gemischtes Kochsalz durch Schwefelsäure. Siehe H. Schwarz (*Techn. J. B.* 1857, 105); O. Krieg (*Dingl.* 151, 48; *Techn. J. B.* 1859, 148). — 4. Man erhitzt ein Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure mit Braunstein, wobei Chlor entweicht und salpeters. Manganoxydul bleibt ($2HCl + 2H.O.NO^2 + MnO^2 = Mn.O^2.(NO^2)^2 + 2H^2O + 2Cl$; Schlösing scheint 3 At. HCl auf 4 At. H.O.NO² vorzuziehen), aus welchem man durch Erhitzen auf 150 bis 195° Untersalpetersäure und Manganhyperoxyd erhält. Schlösing (*Compt. rend.* 55, 284; *J. B.* 1862, 659). — 5. Man zersetzt chroms. Salze durch Salzsäure und regenerirt aus den entstandenen Chlorverbindungen des Chroms durch Behandeln

mit Salpetersäure und Glühen chroms. Salz. MAC-DOUGAL u. RAWSON (*Chem. Gaz.* 1849 388; *J. B.* 1849, 641). S. auch CHANDELON (*Dingl.* 172, 453; *Techn. J. B.* 1864, 181). — 6. Man glüht eine Mischung von Kochsalz, Braunstein und einfach-gewässerter schwefels. Magnesia ($2Mg.O^2.SO^2 + MnO^2 + 4NaCl = 2Na^2.O^2.SO^2 + 2MgO + MnCl^2 + 2Cl$). RAMON DE LUNA (*Compt. rend.* 41, 95; *Ann. Pharm.* 96, 104); oder ein Gemenge von 2 At. Chlormagnesium auf 1 At. Manganhyperoxyd, wobei Chlor entweicht, Magnesia und Manganchlorür bleiben. BINKS u. MACQUEEN (*Chem. Centr.* 1863, 254; *J. B.* 1862, 659). — Oder man vermischt wässriges Chlormagnesium von 1,438 spec. Gew. heiß mit Manganhyperoxyd, zerschlägt die beim Erkalten erstarrende Masse und setzt sie überhitztem Wasserdampf von 300° aus. CLEMM (*Dingl.* 173, 126; *J. B.* 1864, 761). — 7. Man röstet ein Gemenge von Eisenvitriol und Kochsalz an der Luft unter Rothglühhitze, BARRESWIL (*J. Pharm.* [3] 17, 443; *J. B.* 1850, 273); oder ein solches von Schwefelkies, Kochsalz und Eisenoxyd. MACFARLANE (*Dingl.* 173, 129; *Techn. J. B.* 1864, 153 u. 171). J. u. W. ALLEN erhitzen Pyrite in Apparaten, welche genaue Regulirung des Luftzutritts gestatten, mit Kochsalz gemengt, wobei sich Chlor entwickelt und ein zur Gewinnung von Glaubersalz geeigneter Rückstand bleibt. R. WAGNER (*Chem. Centr.* 1871, 249). — 8. Man erhitzt Kupferchlorid bis zum beginnenden Rothglühen, wobei 3 At. Chlorid 2 At. Chlor abgeben. A. VOGEL (*Dingl.* 136, 237; 162, 448; *Techn. J. B.* 1861, 177). — LAURENS mischt krystallisirtes Kupferchlorid mit ½ Th. Sand, trocknet aus und erhitzt auf 250 bis 300°, wo Chlor entweicht; der Rückstand unter Zusatz von Salzsäure der Luft ausgesetzt, geht wieder in Kupferchlorid über. LAURENS (*Repert. chim. appl.* 3, 110; *J. B.* 1861, 898). — Oder man läßt über ein Gemisch von Kupferchlorür und Sand, welches in rotirenden gußeisernen, mit feuerfestem Thon ausgesetzten Retorten auf 100 bis 200° erhitzt wird, ein Gemisch von Salzsäure, Wasserdampf und Luft streichen und entwickelt aus dem entstandenen Kupferchlorid durch Erhitzen in der geschlossenen Retorte das Chlor. MALLET (*Compt. rend.* 66, 349).

Ein Gemenge von salpeters. Ammoniak und Salmiak entwickelt beim Erwärmen Stickgas und Chlor. MAUMENÉ (*Compt. rend.* 33, 401; *J. B.* 1851, 321). Ebenso wird durch Eintropfen von Salzsäure in einen Brei von Chlorkalk Chlor erhalten. Letzteres Verfahren benutzt BOISSENOT (*J. Pharm.* [3] 15, 185; *J. B.* 1849, 58).

2. *In tropfbarer Gestalt.* a. Man bringt Chlorhydrat in eine starke Glasröhre, schmelzt zu und erwärmt auf 38°, wo das Hydrat schmilzt und sich in zwei Schichten trennt. Die obere, ¾ betragend, ist Wasser, durch wenig Chlor gefärbt, die untere tropfbar-flüssiges Chlor. Ist die Glasröhre schenkelförmig gebogen, so läßt sich das Chlor vom Wasser abdestilliren. H. DAVY u. FARADAY. Ueber die Ausführung dieses Verfahrens s. BIEWEND (*J. pr. Chem.* 15, 440). — b. Das durch Vitriolöl getrocknete Chlorgas läßt sich durch starkes Comprimiren und Erkälten zur Flüssigkeit verdichten. H. DAVY u. FARADAY. — c. Rauchende Salzsäure wird mit Braunstein in eine gebogene Röhre eingeschmolzen. Bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich zwischen Braunstein und Säure eine gelbe Schicht, welche in den leeren Schenkel überdestillirt, wenn dieser kälter ist. NIEMANN (*Br. Arch.* 36, 1..). — d. Man füllt den längeren Schenkel einer Glasröhre zu ¾ mit einem innigen Gemenge von zuvor geschmolzenem, saurem schwefels. Kali, getrocknetem Kochsalz und Braunstein, bringt hierüber eine 40 Mm. lange Schicht Chlorcalcium, schmelzt den leeren kürzeren Schenkel zu und erkältet ihn, während der längere Schenkel erwärmt wird. Das flüssige Chlor sammelt sich im kürzeren Schenkel und wird auch beim Abkühlen des längeren Schenkels nicht wieder absorbirt. Dieses läßt sich im Sommer ausführen. MOHR (*Ann. Pharm.* 22, 162).

Eigenschaften. 1. *In tropfbarer Gestalt.* Klar, dunkel grünlichgelb (nach NIEMANN rein gelb), sehr flüssig, von 1,33 spec. Gew. Gefriert nicht bei —90°. DUMAS (*Compt. rend.* 20, 293). DONNY u. MARESKA (*Compt. rend.*

20, 817). Siedpunct —33°6 bei 0,76 M. REGNAULT (*J. B.* 1863, 70). Bricht das Licht etwas schwächer als Wasser. FARADAY. Leitet nicht die Elektricität. SOLLY (*Pogg.* 37, 420). KEMP. Bleicht nach KEMP trocknes Lackmuspapier.

2. *Als Gas.* Das tropfbare Chlor verwandelt sich beim Oeffnen des Gefäßes augenblicklich in Gas, bis auf einen Theil, welcher wegen starker, wohl mehr als —40° betragender Abkühlung eine Zeit lang flüssig bleibt. FARADAY. Grünlichgelbes Gas (das dichte, über dem tropfbaren Chlor stehende Gas ist pomeranzengelb, MOHR), um so dunkler, je wärmer es ist, SCHÖNBEIN (*J. pr. Chem.* 55, 154), von 2,4482 spec. Gew. BUNSEN, 2,34 DALTON, 2,395 H. DAVY, 2,47 GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Folgt erst bei etwa 200° dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze; spec. Gew. bei

20°	50°	100°	150°	200°
2,4807	2,4783	2,4685	2,4609	2,4502

während sich aus dem von STAS gegebenen Atomgewicht das spec. Gew. zu 2,45012 berechnet. E. LUDWIG (*Deutsche Ges. Ber.* 1, 232; *J. B.* 1868, 171). — Verdichtet sich in wasserfreiem Zustande noch nicht bei —40°, H. DAVY, aber bei 15° unter einem Druck von 4 Atmosphären. FARADAY. — Nicht brennbar, ein Wachslicht brennt im Chlorgase mit stark rußender Flamme, die bei Luftzutritt erlischt; mit glimmendem Dochte in das Chlorgas gebracht, entflammt es sich wieder, TREVELYAN (*Phil. Mag. J.* 3, 72); ein brennendes Holz brennt kurze Zeit mit sehr schwacher Flamme fort. — Zerstört in feuchtem Zustande die Pflanzenfarben, Lackmus, ohne dasselbe zuvor zu röthen; das trockne Gas wirkt nicht auf trocknes Lackmuspapier. KEMP. Ganz trockne Pflanzenfarben werden im trocknen Chlorgase bei Lichtabschluß nur sehr langsam, im Lichte rascher entfärbt. G. WILSON (*Rep. chim. appl.* 1, 465; *J. B.* 1859, 34). Zerstört organische Gerüche und Ansteckungsstoffe. Riecht erstickend, schon geringe Mengen rufen eingeathmet Schnupfen, Husten, Erstickungszufälle und bei öfterem Einathmen Blutspeien hervor. Als Gegenmittel empfiehlt PLEISCHL (*Berz. J. B.* 6, 85) Schwefelwasserstoff, KASTNER (*das.*) Weingeistdampf, BOLLEY Anilin.

Chlor ist 1-, 3-, 5- und 7-werthig. — Atomgewicht = 35,457 (für welche Zahl in den tabellarischen Berechnungen des Handbuchs meist die Zahl 35,5 gesetzt ist). Das Atomgewicht wurde zuerst von BERZELIUS (*Ann. Chim.* 91, 102; *Lehrb.*, 3. Aufl., 5, 106), zugleich mit den Atomgewichten des Silbers und Kaliums bestimmt: 1. Durch Erhitzen von chlors. Kali bis zur Umwandlung in Chlorkalium. 100 Th. $K.O.ClO^2$ gaben 39,15 Th. Sauerstoff, also, wenn O = 16, das Atomgewicht 74,605 für KCl. — 2. Durch Fällung von Chlorkalium mit Silberlösung; 100 Th. KCl gaben 192,4 AgCl, wodurch sich das Atomgewicht des Chlorsilbers zu 143,54 bestimmt. — 3. Durch Umwandlung von Silber in Chlorsilber; 100 Th. Ag gaben 132,75 AgCl, daher sind in 143,54 Th. Chlorsilber 108,128 Th. Silber, 35,412 Th. Chlor, welche Zahlen also die von BERZELIUS für O = 16 gefundenen Atomgewichte sind. Zugleich ergiebt sich für Kalium das Atomgewicht 39,293. Ferner bestimmte PENNY (*Phil. Trans.* 4, 129; *Handwörterb. d. Chem.*, 2. Aufl., 2, 1, 479) den Sauerstoffgehalt des chlors. Kalis durch Abdampfen mit Salzsäure zu 39,177 Proc., das Atomgewicht des Chlorkaliums somit zu 74,521; 100 Th. Silber lieferten Ihm 132,84 Th. Chlorsilber. MARIGNAC's erste Versuchsreihe (1842, *Ann. Pharm.* 44, 11; *Berz. J. B.* 23, 57), nach BERZELIUS' Weise angestellt, ergab die folgenden Atomzahlen: KCl 74,566, oder falls überchlors. Kali zerlegt wurde: 74,609; Ag 108,043; Cl 35,373; K 39,193; — seine späteren Versuche (1843, *Bibl. univers. de Genève* 43, 350; *Berz. J. B.* 24, 58; ausführl. 25, 31) nach BERZELIUS' Berechnung: KCl 74,571, Ag 107,973, Cl 35,462, K 39,109. — Bei MAUMENÉ's Atomgewichtsbestimmungen (*Ann. Chim. Phys.* [3] 18, 41; *Ann. Pharm.* 60, 173) wurde gleichfalls chlors. Kali

durch Erhitzen zerlegt (At. des KCl = 74,592), Chlorkalium mit Silber gefällt (100 KCl gaben 192,75 AgCl), und Silber in Chlorsilber verwandelt (100 Ag gaben 132,736 AgCl), welche Versuche die Atomgewichte Ag 108,317, Cl 35,459, K 39,133 geben würden. Aber außerdem bestimmte Maumené das Atomgewicht des Silbers durch Verbrennung von oxals. und essigs. Silber zu 108,026, das des Chlors durch Reduction von Chlorsilber zu 35,493 und gelangt hierdurch zu dem Atomgewicht 38,96 für Kalium. — Nachdem Dumas (*Ann. Chim. Phys.* [3] 55, 134) nun noch durch 2 Synthesen des Chlorsilbers gefunden hatte, daß sich 108 Th. Silber mit 35,499 und 35,512 Th. Chlor verbinden und das Atomgewicht des Chlors zu 35,5 abgerundet hatte, zeigte Stas durch zahlreiche Versuche, bei welchen Er chlors. Kali durch Erhitzen oder durch Salzsäure zerlegte, Chlormetalle in salpeters. Salze umwandelte, chlors. Silber zerlegte und Chlorsilber in 4 verschiedenen Weisen synthetisch darstellte, daß das Atomgewicht des Chlors (für O = 16, Ag = 107,93) zwischen 35,455 und 35,460 liegt und berechnete dasselbe im Gesammtmittel Seiner, Marignac's und Penny's Versuche zu 35,457. Für H = 1, O = 15,96 wird diese Zahl zu 35,368.

Chlor, welches man in eine Leuchtgas- oder Weingeistflamme leitet, färbt dieselbe grün, ebenso wirken Chlorverbindungen nach Zusatz von Vitriolöl auf die Weingeistflamme und in schwächerem Grade auf die Löthrohrflamme. D. Forbes (*Phil. Mag.* [4] 11, 65; *J. B.* 1865, 302). — Im Spectrum eines Lichtstrahls, welcher durch eine 2 Meter lange Schicht Chlorgas hindurchgegangen ist, zeigen sich zahlreiche Absorptionslinien, verschieden an Stärke und Feinheit und ohne regelmäßige Gruppirung. Sie beginnen im grünlichen Theil des Spectrums hinter den dicken Linien b, sind sehr deutlich bei 1800 der Kirchhoff'schen Skala, erstrecken sich über F hinaus bis gegen 2110, im letzten Theile treten sie sehr zahlreich und in fast gleicher Entfernung von einander auf. Das Sonnenspectrum bleibt mit allen seinen Linien bis zum Beginn des Blau, gegen 2210 hin sichtbar, darüber hinaus sind das Blau und Violett völlig absorbirt; also absorbirt das Chlor den Theil des Spectrums welcher am reichsten an chemischen Strahlen ist. Morren (*Compt. rend.* 68. 376; *Pogg.* 137, 165).

Verbindungen des Chlors.

Chlor und Wasser.

A. *Chlorhydrat.* — Chlor vereinigt sich schon etwas über 0° mit wenig Wasser zur festen Masse; aus gesättigtem Chlorwasser krystallisirt in der Kälte Chlorhydrat. — Tropft man in wässrige unterchlorige Säure, welche auf 2 bis 3° erkältet ist, wässrige Salzsäure, so gesteht das Ganze zu Chlorhydrat. Pelouze (*Ann. Chim. Phys.* [3] 7, 185). — Baumförmig krystallische, blaßgelbe, durchscheinende Masse, nach Faraday von etwa … spec. Gew. und bisweilen in Nadeln und rhombischen Oktaedern krystallisirt. Nach Biewend anscheinend tesseral. Bei — 50° fast weiß. Schön… (*J. pr. Chem.* 55, 154). Läßt sich von einem Ort der Flasche zum … sublimiren. Faraday. Leitet nicht die Elektricität. Solly. — Ze… gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Druck (auch … Chloratmosphäre, Wöhler) in Chlorgas und wässriges Chlor, im zuge… zenen Rohr bleibt es bei 15°,5, Faraday, bei 20°, Biewend, bei S… temperatur, Wöhler, unverändert und zersetzt sich erst bei 38° i… riges und tropfbares Chlor, welche sich bei nachherigem Erkälten … (oft erst nahe bei 0° und in der Ruhe nur theilweise, Biewend) w… krystallisirtem Hydrat vereinigen. Faraday. Wöhler (*Ann. Phar…* *J. B.* 1853, 332). — Das Hydrat wirkt auf Ammoniak, Ammoni… Weingeist wie das freie Chlor. Faraday.

			Faraday.
Cl	35,5	28,29	27,7
5 H^2O	90	71,71	72.3
$Cl,5H^2O$	125,5	100,00	100,0

B. *Wässriges Chlor*, *Chlorwasser.* — Wasser verschluckt Chlorgas am reichlichsten bei 10°, Schönfeld, bei 8 bis 10°, Gay-Lussac, bei 9 bis 10°, Pelouze, von 9 bis zu 0° nimmt die Löslichkeit ab, weil sich das Chlor noch im Zustande des Hydrats befindet; bei 100° ist die Löslichkeit = 0°. Gay-Lussac. Mit Chlorkalium gesättigtes Wasser nimmt bei 15° $^1/_3$ weniger Chlor auf als reines. Dettmer (*Ann. Pharm.* 38, 35). — Das bei 6° gesättigte Wasser zeigt 1,003 spec. Gew. Berthollet. — Gesättigtes Chlorwasser ist grüngelb, zeigt den Geruch des Chlors und schmeckt herbe, nicht sauer. Es gefriert bei etwa 0° und zerfällt dabei nach Faraday in Chlorhydrat und in chlorfreies Eis; auch die über dem Chlorhydrat stehende flüssige Mutterlauge ist nach Pelouze sehr blaß.

1 Maß Wasser absorbirt Maß Chlor von 0° und 0,76 M.

Nach Schönfeld (*Ann. Pharm.* 93, 26; 95, 8).

°C.		°C.		°C.		°C.	
10	2,5852	18	2,2405	26	1,9099	34	1,5934
11	2,5413	19	2,1984	27	1,8695	35	1,5550
12	2,4977	20	2,1565	28	1,8295	36	1,5166
13	2,4543	21	2,1148	29	1,7895	37	1,4785
14	2,4111	22	2,0734	30	1,7499	38	1,4406
15	2,3681	23	2,0322	31	1,7104	39	1,4029
16	2,3253	24	1,9912	32	1,6712	40	1,3655
17	2,2828	25	1,9504	33	1,6322		

Absorptionscoefficient zwischen 11 und 41°,5 = $3,0361 - 0,046196\,t + 0,0001107\,t^2$. Schönfeld. Mit Wasserstoff oder Kohlensäure gemischtes Chlor wird zwischen 13 und 38° reichlicher vom Wasser absorbirt, als seinem Partialdrucke entspricht. Roscoe (*Ann. Pharm.* 95, 357; *J. B.* 1855, 284). Ueber die Löslichkeit des Chlors in Wasser s. ferner Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* [3] 7, 124); Pelouze (*das.* 7, 188); Riegel u. Walz (*Jahrb. pr. Pharm.* 9, 154; *Berz. J. B.* 25, 72).

Das Chlorwasser zersetzt sich allmählich, besonders am Lichte, in wässrige Salzsäure und Sauerstoffgas. Diese Zersetzung benutzt Wittwer (*Pogg.* 94, 597; *J. B.* 1855, 172; Erwiderung auf Bunsen u. Roscoe's (*Pogg.* 96, 373) Einwendungen: *Pogg.* 97, 304; ferner: *Ann. Pharm. Suppl.* 4, 63; *J. B.* 1865, 94) zur Messung der chemischen Wirkung der Lichtstrahlen. Die Zersetzung erfolgt nicht in merkbarer Weise, wenn Chlorhydrat, welches dabei zu Chlorwasser und tropfbarem Chlor zerfällt, im zugeschmolzenen Rohr dem Sonnenlichte ausgesetzt wird; auch nach der einen Sommer dauernden Belichtung tritt in der Kälte aufs Neue die Bildung von Chlorhydrat ein. Wöhler (*Ann. Pharm.* 85, 375). — Leitet man den durch 16 Bunsen'sche Elemente erzeugten galvanischen Strom durch Chlorwasser, so wird anfangs unter Bildung von Salzsäure Sauerstoff entwickelt, nach einigen Augenblicken und während noch viel Chlor in Lösung ist auch Wasserstoff, dessen Menge zunimmt und zeitweilig das Fünf- bis Sechsfache des Sauerstoffs beträgt. Gegen Ende des Versuchs stehen beide Gase in dem Verhältniß von 2 Maß Wasserstoff auf 1 M. Sauerstoff; die saure salzsäurefreie Flüssigkeit hält jetzt Ueberchlorsäure. A. Riche (*Compt. rend.* 46, 348; *J. B.* 1858, 101).

Versetzt man 100 Gr. gesättigtes Chlorwasser mit 5 Gr. einer Lösung von salpeters. Quecksilberoxyd, welche 20 Proc. Oxyd hält, so wird die Mischung farb- und geruchlos, aber zeigt eine, wenn auch langsamere, so doch um $^1/_5$ größere Bleichkraft gegen Indiglösung, als vor dem Zusatz des Quecksilbersalzes. Das farblose

Gemisch wird durch Salzsäure oder lösliche Chlormetalle wieder gelb gefärbt und nach Chlor riechend; es wird durch Sauerstoffsäuren und -Salze nicht verändert. SCHÖNBEIN (*Ann. Pharm. Suppl.* 2, 220).

Hat man Chlorwasser allmählich mit Indiglösung versetzt, wobei die ersten Antheile Indig rasch, die späteren langsam entfärbt werden, und damit das Bleichvermögen des Chlorwassers erschöpft, so vermag diese Lösung nach Zusatz von Salzsäure noch mehr als ebenso viel Indig zu entfärben. Ein Gemisch von Chlorwasser mit überschüssiger Indiglösung, welches einige Stunden gestanden hat, wird durch Salzsäure nicht mehr entbläut. SCHÖNBEIN (*Ann. Pharm. Suppl.* 2, 222).

Chlor und Sauerstoff.

Die Affinität des Chlors zum Sauerstoff ist noch geringer, als die des Jods oder Broms, auch hier ist keine directe Vereinigung beider Stoffe zu bewirken.

A. *Unterchlorige Säure.* — Als Hydrat: H.O.Cl, als Unterchlorigsäureanhydrid: Cl^2O. — *Bildung.* 1. Beim Einwirken von Chlor auf Quecksilberoxyd. BALARD. GAY-LUSSAC. Schüttelt man Chlorwasser mit Quecksilberoxyd und destillirt vom Quecksilberchlorid ab, so zeigt das Destillat dieselbe Bleichkraft wie vorher das Chlorwasser, wiewohl es nur halb so viel Chlor hält. GAY-LUSSAC. $4Cl + HgO = Cl^2O + HgCl^2$, oder bei mehr Quecksilberoxyd $4Cl + 2HgO = Cl^2O + Hg^2OCl^2$. Das durch Fällung dargestellte und ohne Temperaturerhöhung getrocknete Quecksilberoxyd erzeugt, wenn man es in ein mit trocknem Chlor gefülltes Gefäß wirft, unter lebhafter Licht- und Wärmeentwicklung Krystalle von Quecksilberchlorid und ein schwach orangegelb gefärbtes Gemenge von Sauerstoff und Unterchlorigsäuregas. Erkältet man das Chlorgas stark, so wird fast nur unterchlorige Säure erhalten. Ebenso entweicht, wenn man einen raschen Chlorstrom über Quecksilberoxyd leitet, fast reines Sauerstoffgas, bei langsamem Chlorstrome unterchlorige Säure. Quecksilberoxyd, welches auf 300 bis 400° erhitzt und wieder erkältet wurde, oder solches, welches während der Operation heiß wurde, wird langsamer durch Chlor angegriffen, aber das erzeugte Gas ist fast frei von Sauerstoff. Auf trocknem Wege bereitetes Oxyd wirkt auf Chlor ohne Temperaturerhöhung und so langsam, daß die Wirkung erst nach Stunden bemerkbar wird; zerrieben wirkt es etwas rascher, unter Wasser ebenso rasch wie gefälltes. Basisch-schwefels. Quecksilberoxyd bildet nur Spuren unterchloriger Säure. PELOUZE. Einwirkung des Chlors auf wässriges salpeters. Quecksilberoxyd (I, 2, 351). — 2. Beim Einwirken von Chlor auf reines oder kohlens. Silberoxyd. STAS. Ueberschüssiges Chlor verwandelt in Wasser vertheiltes reines oder kohlens. Silberoxyd vollständig in Chlorsilber, wobei das Wasser eine dem angewandten Chlor entsprechende Menge von unterchloriger Säure aufnimmt. Ist das Silberoxyd überschüssig, so wird lösliches unterchlorigs. Silberoxyd erzeugt, welches bei Gegenwart überschüssigen Silberoxyds oder kohlens. Silberoxyds beständig ist, ohne dieses (so schon, wenn man die Lösung, ohne zu schütteln, ruhig stehen läßt) unter Abscheidung von Chlorsilber rasch in chlors. Silberoxyd übergeht. STAS (*Unters. über Proport. und Atomgew.* 91). — 3. Zinkoxydhydrat oder Kupferoxydhydrat, unter Wasser mit Chlor übersättigt, lassen beim Destilliren unterchlorige Säure übergehen. MARTENS.

4. Mit wässrigen Alkalien und Erdalkalien bildet nicht überschüssiges Chlor Chlormetall und unterchlorigs. Salz, überschüssiges Chlor Chlormetall und freie unterchlorige Säure. Festes Kalkhydrat, über welches man Chlor leitet, wird zu Chlorkalk, welcher mit Wasser in ein Gemenge von Chlorcalcium, unterchlorigs. Kalk und Kalkhydrat zerfällt. Auch Ammoniakwasser erzeugt mit Chlor Spuren unterchlorigs. Salz, s. beim Ammoniak. — Einwirkung des Chlors auf Kalihydrat entweder: $2K.O.H + 2Cl = 2K.O.Cl + KCl + H^2O$, oder: $K.O.H + 2Cl = KCl + H.O.Cl$. Nach BLOMSTRAND (*Chemie d. Jetztzeit*, Heidelberg 1869, 254) sind unterchlorigs. Kali und Salzsäure die ersten Producte:

$K.O.H + 2Cl = 2K.O.Cl + HCl$; die entstehende Salzsäure bindet dann ein zweites Atom Kali. — Kalilauge nimmt beim Uebersättigen mit Chlor und Schütteln mit Luft 1½ At. Chlor auf, die bleichende Flüssigkeit hält keine an Kali gebundene unterchlorige Säure, aber hielt bereits Chlorsäure oder chlors. Kali. WILLIAMSON. — Barytwasser, mit Chlor gesättigt, dann mit Luft geschüttelt, hat 4 At. Chlor aufgenommen und hält Chlorbarium und freie unterchlorige Säure ($Ba.O^2.H^2 + 4Cl = BaCl^2 + 2H.O.Cl$), keinen unterchlorigs. Baryt, da Kohlensäure die Lösung nicht fällt und Silbersalpeter einen weißen, nicht wie mit unterchlorigs. Salzen einen schwarzen Niederschlag erzeugt. Also ist das anfangs erzeugte unterchlorigs. Salz durch später hinzugetretenes Chlor völlig zersetzt. $M.O.Cl + 2Cl + H^2O = MCl + 2H.O.Cl$. WILLIAMSON.

5. Beim Einwirken von Chlor auf die wässrigen Lösungen vieler Salze entsteht freie unterchlorige Säure; beim Einwirken auf wässrige kohlens. Alkalien vielleicht auch unterchlorigs. Salz. Beim Einleiten von Chlor in wässriges essigs. Kali bildet sich unter reichlicher Absorption von Chlor und Freiwerden von Essigsäure eine stark bleichende gelbe Flüssigkeit, welche mit stärkerer Säure Chlor entwickelt, beim Destilliren Essigsäure und etwas Chlor ausgiebt, während Chlorkalium, chlors. und saures essigs. Kali bleiben, und welche, der Luft ausgesetzt, allmählich ihr Chlor und damit ihre bleichende Wirkung verliert. LIEBIG. — Wässriges gesättigt-orthophosphors. Natron liefert beim Einleiten von Chlor eine stark bleichende Flüssigkeit, welche beim Destilliren wässrige unterchlorige Säure übergehen läßt, während ⅓-gesättigtes phosphorsaures Natron und Kochsalz bleiben. $Na^3.O^3.PO + 4Cl + 2H^2O = 2H.O.Cl + NaH^2.O^3.PO + 2NaCl$. Entsprechend werden zersetzt: ⅔-gesättigtes orthophosphors. Natron, halbgesättigtes pyrophosphors. Natron, schwefels. Natron unter Bildung von saurem Salz, Alaun, die schwefels. Salze von Eisenoxyd, Zinkoxyd, Manganoxydul, Kupferoxyd, Bleioxyd; letzteres wird schwierig zersetzt. Salpeters. Kali nimmt etwas Chlor auf und bildet wenig unterchlorige Säure, gelbes chroms. Kali nimmt viel Chlor auf, läßt unterchlorige Säure übergehen und erzeugt chroms. Chlorkalium, Borax wird völlig zersetzt. WILLIAMSON.

Leitet man Chlor durch Wasser, in welchem Kreide vertheilt ist, so löst sich dieselbe als Chlorcalcium unter Entweichen von Kohlensäure und Bildung wässriger unterchloriger Säure, welche sich abdestilliren läßt. WILLIAMSON. KOLB.

Chlor in wässrige kohlens. Alkalien geleitet, erzeugt Chlormetall, daneben nach einigen Angaben freie unterchlorige Säure, nach anderen unterchlorigs. Salz. a. Eine mit Chlorkalium gesättigte wässrige Lösung von kohlens. Kali setzt beim Einleiten von Chlor ohne Freiwerden von Sauerstoff Chlorkalium ab, BERZELIUS; ebenso verhält sich mit Kochsalz gesättigtes wässriges kohlens. Natron. SOUBEIRAN. — b. Aus kohlens. Salzen vermag unterchlorige Säure unter keinen Umständen Kohlensäure auszutreiben, außer durch eigene Zersetzung, daher sie in wässrigem kohlens. Natron kein Aufbrausen und keine Ausscheidung von halbgesättigtem kohlens. Salz bewirkt und in Gegenwart kohlens. Alkalien ihren Geruch und ihre Bleichkraft unverändert bewahrt. WILLIAMSON. Kohlens. Kali nimmt anfangs das Chlor mit Leichtigkeit auf, bis zur Bildung von halbgesättigtem kohlens. Kali, hierauf erfolgt die Absorption schwieriger, mit der sich von jetzt an entwickelnden Kohlensäure entweichen Chlor und unterchlorige Säure. GUTHRIE. Also $K^2.O^2.CO + 2Cl + H^2O = KH.O^2.CO + KCl + H.O.Cl$, und später $KH.O^2.CO + 2Cl = CO^2 + KCl + H.O.Cl$. — c. Leitet man nur so viel Chlor durch kohlens. Natron, daß kein Aufbrausen erfolgt, so erhält man eine blaßgelbe Flüssigkeit, schwach nach Chlor riechend, von kaum alkalischem Geschmack, Curcuma erst röthend, dann entfärbend. Sie verliert beim Kochen kaum etwas von ihrer Bleichkraft, bei raschem Abdampfen bis zur Trockne über die die Hälfte derselben, bei langsamem Abdampfen weniger. Versetzt man eine bestimmte Menge der Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure und leitet so lange Luft durch, wie Chlor fortgeht (welches aus der unterchlorigen Säure und einer entsprechenden Atomzahl von Chlornatrium erzeugt wird), so fällt Silberlösung aus dem Rückstande 1 Th. Chlorsilber. Dieselbe Menge der Flüssigkeit, nach dem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure sogleich mit Silberlösung vermischt, liefert 60 Th. Chlorsilber. Eine dritte gleiche Menge der Flüssigkeit, 2 Stunden für sich gekocht, entwickelt etwas Chlor, verliert wenig von ihrer Bleichkraft und liefert nach dem Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure und dem Durchblasen von Luft mit Silber-

lösung 3 Th. Chlorsilber (also hat durch das Kochen die Menge des chlors. Natrons und des diesem entsprechenden Chlornatriums um das Dreifache zugenommen). Eine gleiche Menge der Flüssigkeit, 12 Tage sich selbst überlassen, dann wie oben mit verdünnter Schwefelsäure und Luft behandelt, giebt 6 Th. Chlorsilber. Eine gleiche Menge, freiwillig an der Luft verdunstend, giebt Krystalle, größtentheils aus kohlens. Natron bestehend und selbst bei Zusatz von Schwefelsäure nicht bleichend, und der Rückstand mit Schwefelsäure und Luft behandelt, giebt nur 1,5 Th. Chlorsilber: also hat sich beim Verdunsten nur wenig chlors. Natron mehr erzeugt und das meiste Chlor ist entwichen. Bei raschem Abdampfen dagegen behält die Flüssigkeit noch $^2/_5$ ihrer vorigen Bleichkraft. Kohlensäure, durch die Flüssigkeit geleitet, nimmt nur wenig Chlor fort und schwächt die Bleichkraft wenig, Luft wirkt noch schwächer. — Uebersättigt man wässriges kohlens. Natron mit Chlor, so erhält man eine gelbe, stark bleichende Flüssigkeit. Läßt man diese in einer dünnen Schicht an warmer Luft verdunsten, so bräunt der Rückstand Curcuma, ehe er es entfärbt, hält also trotz des überschüssigen Chlors noch kohlens. Natron. Beim Kochen entwickelt die Flüssigkeit Chlor, entfärbt sich und läßt beim Verdunsten Chlornatrium, chlors. und wenig kohlens. Natron. FARADAY (*N. Quart. J.* 2, 84).

6. Leitet man mit Salzsäuregas beladene Luft in warmes wässriges, mit Schwefelsäure angesäuertes übermangans. Kali, oder in ein Gemenge von Braunstein und Schwefelsäure, so wird die Salzsäure zu unterchloriger Säure oxydirt. ODLING (*Pharm. J. Trans.* [2] 1, 449; *J. B.* 1860, 95).

Darstellung. 1. Man leitet über durch Fällung bereitetes, zuvor auf 300 bis 400° erhitztes und darauf stark erkältetes Quecksilberoxyd Chlorgas und verdichtet die erzeugte unterchlorige Säure in einer Kältemischung von —20°. PELOUZE. GAY-LUSSAC mischt das Quecksilberoxyd mit Sand oder schwefels. Kali. — 2. Man bringt in eine mit trocknem Chlorgase gefüllte Flasche eine zu $^2/_3$ mit Quecksilberoxyd, obenauf mit Sand gefüllte Glasröhre, verschließt und schüttelt, wo das Chlorgas in einigen Minuten sein halbes Volum unterchlorige Säure erzeugt. GAY-LUSSAC. — 3. BALARD schüttet in Flaschen, welche mit Chlorgas gefüllt sind, überschüssiges, in Wasser vertheiltes Quecksilberoxyd, schüttelt, filtrirt vom Quecksilberoxychlorid ab und reinigt die erzeugte wässrige unterchlorige Säure durch Destillation im Vacuum. Sie ist noch schwach und läßt sich durch fractionirte Destillation concentriren, wobei sie mit den ersten Antheilen Wasser übergeht. Um aus dieser möglichst concentrirten wässrigen Säure die gasförmige zu erhalten, bringt man sie unter eine mit Quecksilber gefüllte Glocke und fügt in Antheilen, so daß keine Erhitzung eintritt, welche eine Explosion bewirken würde, etwa ein gleiches Volum trocknen salpeters. Kalk oder Phosphorsäureglas hinzu, welche bewirken, daß sich unter Aufbrausen Unterchlorigsäuregas entwickelt. Die sich bildenden Lösungen schützen es vor der zersetzenden Einwirkung des Quecksilbers. BALARD. Diese Methode gelang GAY-LUSSAC mit salpeters. Kalk nur sehr unvollkommen.

Eigenschaften. Die flüssige Säure ist roth, wie arterielles Blut, von heftigem, durchdringendem Geruch, dem Chlor und Jod ähnlich, die Augen schmerzhaft angreifend. Schwerer als Wasser. Kocht bei 19 bis 20°, dabei ein rothgelbes Gas bildend. PELOUZE. Das Unterchlorigsäuregas ist gelb, nicht viel dunkler als Chlorgas. BALARD. Es ist nach GAY-LUSSAC farblos, aber dieses Gas war anscheinend stark mit Sauerstoff verunreinigt. — Man kann das Gas über Quecksilber auffangen, doch nicht darüber bewahren, da es zersetzt wird. PELOUZE.

				Maß.	Dichte.
2 Cl	71	81,59	Chlorgas	2	4,9003
O	16	18,41	Sauerstoffgas . .	1	1,1056
Cl^2O	87	100,00	Unterchlorigs. Gas	2	6,0059
				1	3,0030

Zersetzungen. 1. Die flüssige Säure zersetzt sich beim Erwärmen meist unter Explosion. Selbst die auf —20° erkältete Säure verpufft beim An-

feilen des Glases, in dem sie sich befindet. PELOUZE. Die gasförmige Säure verpufft beim Erhitzen, zuweilen schon bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Umfüllen unter Lichtentwicklung; aus 2 Maß Unterchlorigsäuregas entstehen dabei 2 M. Chlor und 1 M. Sauerstoffgas. BALARD. GAY-LUSSAC. Im Sonnenlichte erfolgt dieselbe Zersetzung, aber ohne Verpuffung, in einigen Minuten, im Tageslichte bleibt das Gas einige Stunden unverändert. BALARD. — 2. Das mit Wasserstoff gemengte Gas verpufft heftig beim Annähern eines flammenden Körpers unter Bildung weißer Nebel von wasserhaltiger Salzsäure. — Kohle bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur Verpuffung des Gases (sie greift wasserfreie unterchlorige Säure nicht an, SCHÜTZENBERGER), das entstandene Gasgemenge hält außer Chlor und Sauerstoff sehr wenig Kohlensäure. Das Unterchlorigsäuregas, mit Kohlenoxydgas gemengt, verwandelt sich in einigen Stunden in Phosgengas (und Kohlensäure?). Wässrige unterchlorige Säure wird weder durch Kohle, noch durch Kohlenoxyd zersetzt. — Phosphor verbrennt in der flüssigen oder gasförmigen Säure mit Flamme und oft mit heftiger Explosion zu Phosphorsäure und Chlorphosphor; mit der wässrigen Säure bildet er Phosphorsäure und wenig Salzsäure unter Entwicklung von Chlorgas. Auch unterphosphorige Säure und phosphorige Säure werden durch wässrige unterchlorige Säure unter Entwicklung von Wärme und Chlorgas zu Phosphorsäure oxydirt. Phosphorwasserstoff verpufft bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Gase, der Gasrückstand hält Chlor und wenig Sauerstoff; mit der wässrigen Säure bildet Phosphorwasserstoffgas Phosphorsäure und Salzsäure unter Entwicklung von Chlor. — Das Gas verpufft mit Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur mit lebhaftem Lichte, schweflige Säure und Chlorschwefel bildend, während Chlor frei wird, BALARD; ist der Schwefel in stark abgekühltem Schwefelchlorür vertheilt, so entsteht Chlorthionyl, WURTZ (*Compt. rend.* 62, 460; *J. B.* 1866, 124); die wässrige Säure entwickelt mit Schwefel Chlor, bildet Schwefelsäure und wenig Chlorschwefel. Das Gemenge von Schwefligsäure- und Unterchlorigsäuregas verdichtet sich über Quecksilber in einigen Stunden unter Bildung von Schwefelsäure und Chlorquecksilber. BALARD. — Verdichtet man Unterchlorigsäuregas in flüssiger schwefliger Säure, so entwickeln sich beim Herausnehmen aus der Kältemischung reichliche Mengen Chlor; es bleibt eine dicke rothe Flüssigkeit, welche Schwefelsäure und unterchlorige Säure hält. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* 53, 538; *J. B.* 1861, 142). Schweflige Säure durch wässrige unterchlorige Säure geleitet, bildet Schwefelsäure und Chlor. Wasserfreie Schwefelsäure verschluckt das Gas zu einer Verbindung. S. Chlor u. Schwefel. Mit Schwefelwasserstoff verpufft das Gas mit blaßblauer Flamme; die wässrige Säure erzeugt, wenn nicht überschüssiger Schwefelwasserstoff eingeleitet wird, Schwefelsäure und freies Chlor. Schwefelkohlenstoff bewirkt lebhafte Verpuffung des Gases, wobei nach SCHÜTZENBERGER Chlorthionyl und Chlorkohlenoxyd, nach BALARD Kohlensäure, schweflige Säure, Chlorschwefel und freies Chlor auftreten; die wässrige Säure zersetzt Schwefelkohlenstoff unter Bildung von Kohlensäure, Schwefelsäure und Salzsäure. Die wässrige Säure entwickelt mit Schwefelphosphor viel Chlor, bildet Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salzsäure. — Selen bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur leuchtende Verpuffung des Gases; in der wässrigen Säure oxydirt es sich unter Chlorentwicklung zu Selensäure.

Auch selenige Säure wird durch wässrige unterchlorige Säure in Selensäure verwandelt. — Jod verschluckt das Gas durch Bildung von Jodsäure und Chlorjod, nach SCHÜTZENBERGER (*Deutsche Ges. Ber.* 2, 218) werden orangerothe, sehr unbeständige Nadeln eines Oxychlorids, wahrscheinlich JCl^3O, erhalten; Jod (auch Einfach- und Dreifach-Chlorjod, L. HENRY) treibt aus der wässrigen Säure Chlor aus und wird zu Jodsäure und wenig Chlorjod. Auch Jodwasserstoffsäure wird zu Jodsäure oxydirt. — Brom verschluckt Unterchlorigsäuregas, Bromsäure und Chlorbrom bildend; aus der wässrigen Säure entwickelt es Chlorgas unter Bildung von Bromsäure. Bromwasserstoffsäure wird durch die überschüssige wässrige Säure in Bromsäure und Chlorbrom verwandelt. BALARD. PELOUZE.

3. Unterchlorigsäuregas zersetzt sich mit Salzsäuregas zu Wasser und Chlor, BALARD; tropft man in wässrige unterchlorige Säure, welche auf 2 bis 3° erkältet ist, wässrige Salzsäure, so gesteht das Ganze zu Chlorhydrat. PELOUZE. Das Gas wirkt nicht auf Stickoxydul, es verpufft mit Ammoniakgas. Wässrige unterchlorige Säure bildet mit wässrigem Ammoniak Wasser und Chlorstickstoff, oder Wasser, Stickstoff und Chlor. S. auch unterchlorigs. Ammoniumoxyd.

4. Kalium verbrennt in der flüssigen und gasförmigen Säure mit Flamme und oft mit heftiger Explosion, PELOUZE; auf der wässrigen Säure verbrennt es zu Chlorkalium und unterchlorigs. Kali. — Arsen bewirkt Verpuffung des Gases mit lebhaftem Lichte unter Bildung von Arsensäure, etwas Chlorarsen und Freiwerden von Chlor. BALARD. Fein vertheiltes Antimon verbrennt in der flüssigen oder gasförmigen Säure, während gröberes seinen Metallglanz selbst bei 20° in der flüssigen Säure bewahrt. PELOUZE. — Viele Metalle, in geleimtes Papier gewickelt, absorbiren das Gas schnell unter Bildung von Oxyd und Chlormetall, bis durch Erhitzung Verpuffen eintritt. Blattsilber bildet Chlorsilber und macht Sauerstoff frei, Quecksilber absorbirt das Gas unter Bildung von Quecksilberoxychlorid. — Phosphorcalcium bringt das Gas zum heftigen Verpuffen unter Ausscheidung von Chlor; Schwefelbarium, Schwefelzinn, -Antimon oder -Quecksilber bewirken die Verpuffung nach einigen Augenblicken und bilden auch Chlorschwefel. — Die wässrige Säure verwandelt Arsen (unter Entflammung, die in der Flüssigkeit Lichtentwicklung bewirkt, PELOUZE) unter Freiwerden von Chlor in Arsensäure und wenig Chlorarsen; sie löst Eisen zu Eisenchlorid, Kupfer zu Kupferchlorid, verwandelt Quecksilber in Oxychlorid, Silberfeile unter lebhafter Sauerstoffentwicklung in Chlorsilber; sie wirkt bei Verdünnung nicht auf Antimon (concentrirte löst Antimon rasch, PELOUZE), Wismuth, Zink, Zinn und Blei, außer bei Gegenwart einer Säure, welche mit dem Metall ein lösliches Salz bildet, wo die unterchlorige Säure unter Chlorentwicklung rasche Oxydation des Metalls bewirkt; die conc. Säure wirkt allmählich auf diese 5 Metalle, weil sich in ihr Chlorsäure erzeugt. Auf Gold und Platin wirkt die wässrige Säure auch bei Zusatz von Schwefelsäure oder Salpetersäure nicht ein. — Die wässrige Säure verwandelt unter Chlorentwicklung Chromoxyd in Chromsäure, arsenige Säure (bei Concentration unter Detonationen, PELOUZE) in Arsensäure, Manganoxydul, Zinnoxydul, Bleioxyd, Kobalt- und Nickeloxydul in die höchsten Oxyde, dagegen Silberoxyd unter Entwicklung von Sauerstoff und wenig Chlor in Chlorsilber. BALARD. Sie entfärbt sich nicht beim Schütteln mit Quecksilberoxyd. PE-

LOUZE. Mit den Schwefelmetallen erzeugt die wässrige Säure unter Entwicklung von Chlor schwefels. Salze und zuweilen auch Chlorschwefel, BALARD, Schwefelblei wird noch bei sehr großer Verdünnung in schwefels. Bleioxyd verwandelt. PELOUZE. — Die unterchlorige Säure erzeugt mit den Chloralkalimetallen nach BALARD unterchlorigs. Alkalien, denen Chlormetall beigemengt bleibt; die wässrige Säure greift nach GAY-LUSSAC die Chlormetalle bei 100° oder darunter an und verwandelt sie unter Entwicklung von Chlor und Sauerstoff in chlors. Salze; dagegen zerlegt sie nach WILLIAMSON und KOLB die Chlormetalle in der Kälte nicht und nach Ersterem in der Hitze nur insoweit sie sich vorher in Chlorsäure umwandelte. Vergl. Bildung 5 (I, 2, 353). Die wässrige Säure verwandelt Chlormangan, -Zinn, -Blei, -Eisen, -Kobalt und -Nickel unter Chlorentwicklung in die höchsten Oxyde und Chlorkupfer in Kupferoxychlorid. BALARD. Sie wird durch Chlorsilber zerlegt, ohne daß sich das Chlorsilber verändert. PELOUZE.

5. Die unterchlorige Säure zersetzt Oxalsäure, Cyan, Blausäure, Papier, Lackmus, Indigo und viele andere organische Verbindungen. Weißes ungeleimtes Papier bewirkt Verpuffung des Gases. BALARD. Die wasserfreie Säure bildet mit Essigsäureanhydrid essigs. Chlor (*Suppl.* 295). SCHÜTZENBERGER. In wässriger Lösung mit nicht gesättigten organischen Verbindungen zusammengebracht, bildet sie durch Addition von 1 oder mehreren At. Unterchlorigsäurehydrat chlorhaltige Producte, so aus Aethylen und den entsprechenden Kohlenwasserstoffen Chlorhydrine ($C^2H^4 + H.O.Cl = C^2H^4.Cl.O.H$; siehe *Suppl.* 245, Hydrochlor-Aethylenoxyd, und *Suppl.* 1067, Amylenchlorhydrin), aus Benzol Trichlorphenomalsäure (*Suppl.* 1259).

Verbindungen. a. Mit Wasser. *Wässrige unterchlorige Säure.* — Das Wasser verschluckt bei 0° 200 und mehr Maß Unterchlorigsäuregas. Die flüssige Säure sinkt in Wasser zu Boden und löst sich allmählich. PELOUZE. — *Darstellung:* I, 2, 354. Auch kann man zu käuflichem Chlorkalk unter beständigem Schütteln nach und nach sehr verdünnte Salpetersäure fügen, in solcher Menge, daß sie nicht die Hälfte des Kalks sättigt, und destilliren. GAY-LUSSAC. Oder man leitet Chlorgas in Wasser, welches Kreide aufgeschlämmt hält und destillirt. WILLIAMSON. Wässrige unterchlorige Säure, zur Einwirkung auf organische Verbindungen geeignet (vergl. VII, 1289), bereitet CARIUS (*Ann. Pharm.* 126, 196) durch Schütteln von je einem Liter Chlorgas mit 15 Gr. gefälltem Quecksilberoxyd und wenig Wasser. Das Oxyd muß auch hier vorher auf 300° erhitzt und wieder erkältet werden, da sonst viel chlors. Salz entsteht.

Die conc. wässrige Säure ist gelblich, BALARD, goldgelb oder orangegelb, PELOUZE; sie ist farblos, selbst wenn sie mehr als 20 Maß Gas enthält, GAY-LUSSAC; sie hat den Geruch des Gases und heftigen, nicht sauren Geschmack. Ein Tropfen auf die Haut gebracht, zerstört in 1/2 Minute die Oberhaut unter rothbrauner Färbung und ätzt tiefer als Salpetersäure. BALARD. PELOUZE.

An der Luft verflüchtigt sich die meiste Säure. Die conc. entwickelt beim Erwärmen röthlichgelbes Gas, PELOUZE, die verdünnte bei 100° nur wenig Gas, viel mehr bei Zusatz von salpeters. Kalk oder Phosphorsäure. Dagegen entwickelt Vitriolöl Chlor, Unterchlorsäure und wenig Sauerstoff. — Die wässrige Säure zersetzt sich langsam im Dunkeln, um so schneller, je concentrirter und wärmer sie ist; concentrirte, mit Eis umgebene Säure hält sich nur einige Tage, verdünnte länger. Bei der Zersetzung steigen Blasen von Chlorgas auf, es bleibt wässrige Chlorsäure. BALARD. — Die

wässrige Säure läßt sich durch fractionirte Destillation concentriren, wobei die stärkere Säure zuerst übergeht, doch erfolgt dabei auch Zersetzung in Chlor und Sauerstoff und Bildung von Chlorsäure, um so reichlicher, je conc. die angewandte Säure war. GAY-LUSSAC. — Licht, besonders directes Sonnenlicht, beschleunigt die Zersetzung, so daß sie in wenigen Augenblicken vor sich geht. Dabei wird ebenfalls Chlorgas (mit etwas Sauerstoff, GAY-LUSSAC) entwickelt und Chlorsäure, bisweilen auch chlorige Säure erzeugt. BALARD. — Im Kreise der Volta'schen Säule giebt die wässrige Säure am —Pol kein Gas, am +Pol anfangs reines, später chlorhaltiges Sauerstoffgas. BALARD.

b. Mit Salzbasen. *Unterchlorigsaure Salze, Hypochlorite.* — 1. Man bringt die wässrige unterchlorige Säure mit den Alkalien, der Magnesia, dem Zinkoxydhydrat oder dem Kupferoxydhydrat zusammen und vermeidet dabei Erwärmung und Ueberschuß von Säure. Andere Salze sind nicht bekannt. Die Verbindung erfolgt unter Wärmeentwicklung, die, falls man nicht abkühlt, Zersetzung in Chlormetall und chlors. Salz bewirkt. Die Lösungen lassen sich bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum ohne Zersetzung eintrocknen, wenn sie überschüssiges Alkali enthalten. BALARD. Aus kohlens. Salzen vermag die Säure nach WILLIAMSON unter keinen Umständen Kohlensäure auszutreiben, außer durch eigene Zersetzung, nach BALARD zersetzt die wässrige Säure die kohlens. Salze unter Aufbrausen. S. oben (I, 2, 353).

2. Mit Chlormetall gemischt erhält man die wässrigen unterchlorigs. Salze, als sogen. *Chloralkalien* oder *Bleichsalze*, wenn man zu den in Wasser gelösten Alkalien, Erdalkalien oder zu der Magnesia bei niedriger Temperatur nicht mehr als die äquivalente Menge Chlor treten läßt. S. oben I, 2, 353. Zu hohe Temperatur oder Ueberschuß von Chlor bewirken Zersetzung (I, 2, 360). Ist auf diese Weise wässriger Chlorkalk erhalten, so lassen sich durch Fällen mit kohlens. Ammoniak (s. unterchlorigs. Ammoniumoxyd), Kali oder Natron die Chlorverbindungen dieser Alkalien darstellen. Nach MACKENZIE (*Compt. rend.* 6, 865; *J. pr. Chem.* 16, 47) und MARCHAND (*J. pr. Chem.* 16, 48) wird mit dem Chlor eingeleiteter Sauerstoff verschluckt und dadurch auch das Chlormetall in unterchlorigs. Salz verwandelt, welche Angabe OTTO (*N. Br. Arch.* 16, 160) und GMELIN widerlegten. — Die wässrigen Chloralkalien, früher als directe Verbindungen von Chlor mit den Alkalien betrachtet, wurden zuerst von BERZELIUS (1808, vergl. *Berzel. J. B.* 17, 86) als Gemenge von Chlormetall und den Salzen einer unter der Chlorsäure stehenden Säure des Chlors erkannt, nach BALARD's Entdeckung der unterchlorigen Säure gelten sie allgemein als Gemenge von unterchlorigs. Salz und Chlormetall. Abweichende Ansichten von RAAB (*Repert.* 32, 224), MILLON (*J. Pharm.* 25, 595; *J. pr. Chem.* 18, 291; *Berzel. J. B.* 20, 62), MARTENS (*Ann. Chim. Pys.* 61, 263); über die besonderen Verhältnisse des festen Chlorkalks s. bei diesem.

Die unterchlorigs. Salze, M.O.Cl, schmecken ätzend und schrumpfend, verdicken den Speichel, erzeugen auf der Haut keine weißen Flecken und riechen in Berührung mit organischen Stoffen eigenthümlich fade. 1 At. KO, in Wasser gelöst und mit 2 At. Cl^2O gemischt, verliert im Vacuum über Kalihydrat bei gewöhnlicher Temperatur 1 At. Cl^2O. GAY-LUSSAC.

Die wässrigen unterchlorigs. Salze entwickeln im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam Sauerstoff. So verhalten sich nach BERTHOLLET u. MORIN Chlorkali und Chlorkalk. Die entgegenstehende Angabe von MACKENZIE (*Compt. rend.* 6, 865; *J. pr. Chem.* 16, 47), nach welcher die unterchlorigs. Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur und selbst noch nahe bei 100° Sauerstoff unter Bildung von chlors. Salz verschlucken, ist hinreichend unwahrscheinlich, um für widerlegt zu gelten. — Im Tageslicht und noch schneller im Sonnenlicht zersetzen sich die wässrigen unterchlorigs. Alkalien unter Entwicklung von Sauerstoff

in Chlormetall, chlorigs. und chlors. Salz. Unterchlorigs. Salze und Bleichsalze verhalten sich hierbei gleich. Ganz oder theilweis mit unterchloriger Säure gesättigte Kalilauge entwickelt beim Stehen in der Sonne um so reichlicher Sauerstoff, je alkalischer die Lösung, die Bildung der chlorigen Säure beginnt schon nach einigen Tagen. Riche (*Compt. rend.* 65, 580; *J. B.* 1867, 158). — Wässriger Chlorkalk in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt, entwickelt besonders im Lichte allmählich Sauerstoff und läßt nicht bleichendes Chlorcalcium. Grouvelle. Morin. Im directen Sonnenlichte erzeugt er chlorigs. Kalk. Gay-Lussac (*Ann. Pharm.* 39, 124). Im zerstreuten Lichte aufbewahrt, wirkt er bald nicht mehr oxydirend auf arsenige Säure und hält dann chlorigs. Salz. Fordos u. Gélis (*J. Pharm.* [3] 28, 370. — *Compt. rend.* 65, 648). Selbst nach 14-tägigem Stehen im Sonnenlichte zeigte sich nur $^1/_{12}$ des activen Chlors in chlors. Salz verwandelt, dabei bildete sich chlorigs. Salz. Kolb. — Die durch Uebersättigen von Barytwasser mit Chlor erhaltene Flüssigkeit, welche Chlorbarium und freie unterchlorige Säure hält, färbt sich beim Stehen, besonders beim Erwärmen oder im Lichte unter Freiwerden von Chlor wieder gelb, bleicht nach achttägigem Stehen im Sonnenlichte nicht mehr und hält dann auf 6 At. Chlorbarium 1 At. chlors. Baryt. Williamson. — Beim Erhitzen der wässrigen Lösung zersetzen sich die unterchlorigs. Alkalien, meist unter Entwicklung von Sauerstoff, in Chlormetall und chlors. Salz, um so leichter, je weniger das Alkali vorherrscht. Schon das Verdunsten im Vacuum bewirkt diese Zersetzung, falls nicht das Alkali stark vorwaltet. Balard. Erhitzt man wässriges unterchlorigs. Kali längere Zeit auf 100°, so entwickelt es bei 1 At. Kali auf 1 At. Säure 13 Proc. des in der Säure enthaltenen Sauerstoffs, bei 4 At. Kali auf 1 At. Säure 36 Proc.; es wird, einzelne Ausnahmen abgerechnet, um so mehr Sauerstoff frei, je mehr das Kali vorwaltet; der Rückstand hält Chlorkalium und chlors. Kali. Wie die reine verhält sich auch die Chlorkalium haltende Lösung. Gay-Lussac. — Wässriges Chlorkali entwickelt beim Einkochen etwas Sauerstoff und beim Uebergang in den trocknen Zustand (auch im Vacuum) wenig Chlor, doch ist wiederholtes Abdampfen nöthig, um alles unterchlorigs. Salz zu zersetzen. Soubeiran. Mit überschüssigem Alkali lassen sich Chloralkalien selbst bei 50° zur Trockne verdampfen, ohne in Chlormetall und chlors. Salz zu zerfallen; der Rückstand wirkt noch stark bleichend. Martens. — Wässriger Chlorkalk entwickelt beim Kochen Sauerstoff, verliert seine Bleichkraft und hält jetzt chlors. Kalk und Chlorcalcium. Morin. Dabei bildet sich kein chlorigs. Salz. Schlieper. Beim Einkochen bis zur Trockne entwickelt sich auch Chlor. Soubeiran. Conc. Lösungen entwickeln auch Chlor beim Kochen. Kolb. Klare alkalische Chlorkalklösungen, welche im Cubicc. a = 16, b = 22, c = 32, d = 48 Milligr. unterchlorigs. Kalk halten, zeigen beim Kochen am Rückflußkühler folgendes Verhalten: a entwickelt keinen Sauerstoff, weder bei fortgesetztem Kochen, noch beim Erhitzen auf 110°; zur vollständigen Umwandlung in chlors. Kalk sind mehr als 16 Stunden nöthig. — b bis zur völligen Zerstörung des unterchlorigs Salzes länger als 24 Stunden gekocht, liefert nur 80,5 Proc. der berechneten Menge an chlors. Salz, wohl weil Sauerstoff entweicht. — c und d entwickeln 6 Stunden oder länger Sauerstoff, es gehen 48,4 und 43,8 Proc. des unterchlorigs. Kalks in chlors. über. Schlieper (*Ann. Pharm.* 100, 171; *J. B.* 1856, 302).

Braunsteinpulver der kochenden Lösung des Chlorkalks beigefügt, vermehrt die Menge des entwickelten Sauerstoffs unter gleichzeitiger Röthung der Flüssigkeit durch Uebermangansäure. Gay-Lussac. Manganhyperoxyd, Eisenoxydhydrat, Kupferoxyd und andere Metalloxyde zu einer Chlorkalklösung gesetzt, verursachen, ohne sich selbst zu verändern, eine reichliche Sauerstoffentwicklung, Manganhyperoxyd wirkt selbst noch bei 4°. Mitscherlich (*Lehrb.*, 2. Aufl. 1843, 2, 1. Abth., 143; *J. B.* 1865, 119). Conc. wässriger Chlorkalk wird durch Spuren Kobalthyperoxyd, weniger leicht durch Nickelhyperoxyd beim Erwärmen völlig in Chlorcalcium und Sauerstoff zerlegt. Fleitmann (*Ann. Pharm.* 134, 64; *J. B.* 1865, 118). So wirken auch Kupferhyperoxyd und Eisenoxydhydrat, unwirksam sind Blei- und Wismuthhyperoxyd; Bariumhyperoxyd entwickelt die Hälfte des eigenen Sauerstoffs, ohne den Chlorkalk zu zersetzen. Böttger (*J. pr. Chem.* 95, 309; *J. B.* 1865, 119). S. auch I, 2, 6. Mit säurehaltigem Wasserstoffhyperoxyd entwickelt Chlorkalk Sauerstoff. S. I, 2, 60.

Ueberschüssige unterchlorige Säure bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur, unter Zerstörung der Bleichkraft, die Zersetzung der unterchlorigs. Salze in Chlormetall und chlors. Salz. BALARD. Chlor erzeugt unterchlorige Säure und setzt die vorhandene in Freiheit. GAY-LUSSAC. $K.O.Cl + 2Cl + H^2O = 2H.O.Cl + KCl$. Auch die Chloralkalien werden durch überschüssiges Chlor oder unterchlorige Säure, und Freiwerden von Chlor und wenig Sauerstoff in Chlormetall und chlors. Salz zersetzt, beim Erwärmen vollständig. GAY-LUSSAC. Wässrige Alkalien, mit Chlor übersättigt, geben bei der Destillation unterchlorige Säure; der Rückstand hält Chlormetall mit einer Spur chlors. Kali. MARTENS. Leitet man in kalten wässrigen Chlorkalk Chlor, so wird die Flüssigkeit sauer, ohne Gas zu entwickeln; nach dem Austreiben des überschüssigen Chlors riecht sie nicht nach Chlor, ist farblos, giebt beim Destilliren unterchlorige Säure und läßt Chlormetall ohne chlors. Salz. KOLB.

Die wässrigen unterchlorigs. Salze wirken unter Umwandlung in Chlormetalle auf dieselbe Weise oxydirend, wie die wässrige unterchlorige Säure. Sie verwandeln Phosphor oder phosphorige Säure in Phosphorsäure, Schwefel und schweflige Säure in Schwefelsäure, Jod in Jodsäure, Stickoxydgas unter rascher Absorption desselben in Salpetersäure, Arsen, welches dabei blank bleibt, und arsenige Säure in Arsensäure, Eisen rasch in Eisenoxyd, Zinn und Kupfer unter Entwickelung von etwas Chlor und Sauerstoff in Oxychloride, Quecksilber ebenfalls in rothes Oxychlorid. Sie verwandeln die meisten niedrigern Metalloxyde in die höchsten, die frisch gefällten Schwefelmetalle in schwefels. Salze, dagegen das Silber unter Sauerstoffentwicklung langsam in Chlorsilber. Auf Gold und Platin wirken sie nicht ein. BALARD. — Die wässrigen Chloralkalien verhalten sich ebenso. Sie verwandeln Phosphor, Schwefel, Jod und Arsen in Säure, und zwar bei Ueberschuß dieser oxydirbaren Körper ohne, sonst unter Entwicklung von Chlor. Sie verwandeln Eisen fast augenblicklich in ein rothes Pulver von chlorfreiem Eisenoxyd, Quecksilber in graues pulvriges Oxyd, frei von Chlor, Schwefelmetalle, wie Schwefelblei und Schwefelbarium, in schwefels. Salz. Antimon, Zink, Zinn, Kupfer verwandeln sich in wässrigem Chlorkalk in Oxychlorete, wobei Zinn langsam, Kupfer schneller Sauerstoffgas entwickelt. Fein vertheiltes Silber wird in wässrigem Chlorkalk langsam zu Chlorsilber, mit einer Spur Silberoxyd. SOUBEIRAN.

Das Verhalten der unterchlorigs. Salze gegen schwere Metallsalze ist nur mit den wässrigen Chloralkalien untersucht. Chlorkalk giebt mit neutralem schwefels. Manganoxydul einen braunschwarzen Niederschlag von Manganhyperoxydhydrat. PHILLIPS. Eine Lösung von übermangans. Kali wird nicht entfärbt. FRESENIUS. — Chlorkalk giebt mit unzureichendem salpeters. Bleioxyd einen weißen Niederschlag von Chlorblei, der schnell gelb, dann braun wird, indem die Flüssigkeit, welche unterchlorigs. Kalk hält, das Chlorblei unter Chlorentwicklung in Bleihyperoxyd verwandelt. BALARD. Bei überschüssigem salpeters. Bleioxyd erfolgt dieselbe braune Färbung des anfangs weißen Niederschlags durch das in der Flüssigkeit enthaltene unterchlorigs. Bleioxyd; vom Niederschlage abfiltrirt, trübt sie sich und setzt unter Freiwerden von Chlor Bleihyperoxyd ab. BERZELIUS. — Aus salpeters. Quecksilberoxydul fällt Chlorkalk Kalomel, welches sich schnell in rothes Oxychlorid verwandelt, wobei die überstehende Flüssigkeit ihre anfangs starke Bleichkraft verliert und reich an Sublimat wird. BALARD. — Chlorkalk, so weit mit Salpetersäure neutralisirt, daß er noch nicht nach Chlor riecht, giebt mit salpeters. Silberoxyd einen weißen Niederschlag von Chlorsilber. Das Filtrat verliert bald seine bedeutende Bleichkraft, wird sauer reagirend unter Fällung von Chlorsilber und hält chlors. Silberoxyd gelöst. BERZELIUS. BALARD. Nicht mit Salpetersäure neutralisirter Chlorkalk giebt mit kleinen Mengen Silbersalz einen schwarzen Niederschlag von Silberhyperoxyd, die darüber stehende Flüssigkeit, mit mehr Silbersalz gemischt, entwickelt plötzlich unter heftigem Aufbrausen Sauerstoff und verliert dabei ihre Bleichkraft. BERZELIUS. Der Chlorkalk verwandelt Silberoxyd in Chlorsilber unter heftiger Entwicklung von Sauer-

stoffgas, welches theils vom Silberoxyd, theils von der unterchlorigen Säure herrührt. BALARD.

Die unterchlorigs. Salze sowohl, wie wässriger Chlorkalk zerstören organische Farbstoffe und Riechstoffe, sie bleichen und desinficiren, rascher jedoch nur bei Zutritt einer Säure. Mit unterchloriger Säure neutralisirtes Barytwasser bleicht Lackmus nicht, außer auf Zusatz von Säure. WILLIAMSON. Mit Lackmus gebläutes wässriges Kali entfärbt sich beim Eintropfen von unterchloriger Säure nicht eher, als bis $^9/_{10}$ des Alkalis neutralisirt sind; ist das Kali mit Kohlensäure verbunden, so bewirken die ersten Tropfen unterchloriger Säure Entfärbung. GAY-LUSSAC. Kohlens. Kali, mit wenig Chlor versetzt, bleicht Lackmus, ätzendes Kali oder Kalk bleichen nicht, außer bei Zusatz einer Säure, z. B. von Kohlensäure. Auch durch wässrigen Chlorkalk wird Lackmustinctur erst beim Einwirken der Kohlensäure gebleicht. — Eine gewisse Menge Chlor entfärbt gleichviel schwefels. Indiglösung, man binde sie an Wasser oder an kohlens. Alkali, WELTER, SOUBEIRAN; aber letztere Verbindung zerstört etwa $^2/_5$ weniger von solchen Farbstoffen, die keine freie Säure halten, z. B. Lackmustinctur, als die wässrige, und nachheriger Zusatz von Säure zum Gemisch bewirkt keine weitere Entfärbung, während wenn man vor dem Mischen von Chloralkali und Farbstoff Säure zusetzte, die Entfärbung so stark ist, wie beim Chlorwasser. SOUBEIRAN. — Bläst man Luft durch faules Blut, dann durch wässrigen Chlorkalk, so fällt sie aus diesem kohlens. Kalk und verliert ihren Geruch; entzieht man aber der riechenden Luft die Kohlensäure, so wird sie auch durch den Chlorkalk nicht geruchlos. GAULTIER DE CLAUBRY (*Ann. Chim. Phys.* 33, 271). — Die unterchlorigs. Salze machen Fließpapier mürbe unter Erhitzung, durch welche Sauerstoff und wenig Kohlensäure entwickelt, Chlormetall und chlors. Salz erzeugt werden; bei größeren Mengen steigt die Temperatur bis zum Entflammen des Papiers. BALARD.

Säuren, mit Einschluß der Kohlensäure, zerlegen die unterchlorigs. Salze unter Austreibung von unterchloriger Säure. BALARD. Bleibt die unterchlorige Säure in der Flüssigkeit gelöst, so erfolgt durch Kohlensäure nur theilweise Zersetzung, zur vollständigen Zersetzung ist Abdestilliren der unterchlorigen Säure und wiederholtes Einleiten von Kohlensäure nöthig. GAY-LUSSAC. Aus mit wässriger unterchloriger Säure neutralisirtem Barytwasser fällt Kohlensäure allen Baryt, während freie unterchlorige Säure in Lösung bleibt. WILLIAMSON. Kohlensäure, in wässrigen Chlorkalk geleitet, fällt die Hälfte des Kalks als kohlens. und bildet freie unterchlorige Säure. So wirkt die Kohlensäure der Luft auch auf festen Chlorkalk, wenn derselbe der Luft ausgesetzt, feucht und zu Chlorcalcium wird, wobei unterchlorige Säure entweicht. KOLB. Nach GAULTIER DE CLAUBRY entwickelt Kohlensäure, durch wässrigen Chlorkalk geleitet, Chlor und fällt kohlens. Kalk, so daß neben saurem kohlens. Kalk nur wenig Chlorcalcium gelöst bleibt. Nach MORIN entwickelt wässriger Chlorkalk an der Luft allmählich Chlor und bedeckt sich mit einer Rinde von kohlens. Kalk; zerstört man diese, so erfolgt nach einigen Wochen die Zersetzung in kohlens. Kalk und Chlor vollständig; bleibt dagegen die Rinde, so zersetzt sich die Flüssigkeit, wie in verschlossenen Gefäßen, langsam in chlorfreies Sauerstoffgas und Chlorcalcium. — Mit conc. Phosphorsäure liefert zur Trockne verdunstetes unterchlorigs. Salz unterchlorige Säure mit etwas Chlor, weil beim Verdunsten etwas Chlormetall entstand. BALARD. — Die Chloralkalien mit ungenügender Schwefelsäure oder Salpetersäure versetzt, entwickeln unterchlorige Säure, mit Salzsäure oder mit einer Mineralsäure, welche das Chlormetall unter Auftreten von Salzsäure zerlegt, entwickeln sie Chlor. GAY-LUSSAC. KOLB. Läßt man mit 20 Th. Wasser verdünnte Schwefelsäure oder Salpetersäure unter beständigem Schütteln in einem sehr feinen Strahl zu wässrigem Chlorkali oder Chlorkalk treten, nur in solcher Menge, daß sie höchstens das Alkali des unterchlorigs. Salzes zu sättigen vermag, so bleibt das beigemischte Chlormetall unzersetzt und man erhält beim Destilliren unterchlorige Säure. GAY-LUSSAC. — Schweflige Säure entwickelt aus wässrigem Chlorkalk Chlor und wird zu Schwefelsäure, Salpetersäure bildet eine Art Königswasser, Untersalpetersäure entwickelt Chlor

und wird zu Salpetersäure, Oxalsäure wird ebenfalls unter Chlorentwicklung zu Kohlensäure oxydirt. KOLB.

Ueber *Euchlorin* s. bei Chlorochlorsäure, Cl^6O^{13}.

B. *Chlorige Säure.* Cl^2O^3 = ClO.O.ClO.

Bildung. 1. Durch partielle Reduction der Chlorsäure. — a. Chlors. Kali, welches man mit Salpetersäure unter Zusatz eines reducirenden, salpetrige Säure erzeugenden Körpers behandelt, entwickelt in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen Chlorigsäuregas; dabei wird die salpetrige Säure wieder zu Salpetersäure oxydirt. MILLON. Stickoxyd wirkt weder auf chlors. Kali, noch auf wässrige Chlorsäure, auch reine Salpetersäure wirkt unter 57° nicht; aber erzeugt man in dem warmen Gemenge von chlors. Kali und Salpetersäure durch Einleiten von Stickoxydgas salpetrige Säure, so entweicht Chlorigsäuregas. In gleicher Weise bewirken die Bildung von salpetriger Säure und in Folge davon die von chloriger Säure in einem Gemenge von chlors. Kali und Salpetersäure: Gehalt an Chlorkalium oder Salzsäure, arsenige Säure, Metalle, die niedrigen Oxyde der Metalle und viele organische Verbindungen. MILLON. — b. Auch ein salpetersäurefreies Gemisch von chlors. Kali, arseniger Säure und Schwefelsäure entwickelt (falls man die Schwefelsäure mit ihrem Maß Wasser verdünnte, leicht und gefahrlos, aber sehr stürmisch) chlorige Säure. BRANDAU. — c. Ein Gemisch gleicher Gewichte Vitriolöl und Wasser mit Benzol zusammengeschüttelt, entwickelt mit gepulvertem chlors. Kali schon in der Kälte reichliche Mengen chloriger Säure, sehr rasch bei 30 bis 40°. Ein sehr großer Theil der chlorigen Säure wird dabei vom überschüssigen Benzol zurückgehalten, indem er dasselbe verändert; die zunächst entstehenden Zersetzungsproducte lösen sich dann in der Schwefelsäure und im Benzol und werden bei weiterem Eintragen von chlors. Kali unter Bildung von chloriger Säure oxydirt. Auch ein Gemisch von Benzolsulfosäure, $C^6H^5.SO^2.O.H$, mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt mit chlors. Kali bei gewöhnlicher Temperatur reichliche Mengen chloriger Säure, ohne von derselben viel zurückzuhalten. CARIUS. Dieselbe Reduction zu chloriger Säure bewirkt Naphtalin in dem Gemenge von chlors. Kali, Schwefelsäure und Wasser. TH. HERMANN (*Ann. Pharm.* 151, 63). — d. Weinsteinsäure entwickelt aus chlors. Kali chlorige Säure, ohne Zusatz von Salpetersäure oder Schwefelsäure. DE VRIJ. S. unten.

2. Durch Zerlegung der Unterchlorsäure, Chlorochlorsäure und Chlorhyperchlorsäure mit Wasser oder Basen wird chlorige Säure oder chlorigs. Salz erzeugt. MILLON. S. unten. — 3. Wässriger oder fester Chlorkalk, welche man dem Sonnenlichte aussetzt, bilden chlorigs. Kalk. Vgl. I, 2, 359.

Darstellung. Man löst 10 Th. reines Benzol in 100 Th. Vitriolöl, verdünnt mit 100 Th. Wasser, setzt nach dem Erkalten 12 Th. zerriebenes chlors. Kali zu und erhitzt in einem Kolben mit aufgeschliffenem Gasleitungsrohr im Wasserbade auf etwa 50°. Das durch etwas (in kleinen Kugeln, zu denen das Gasleitungsrohr stellenweise aufgeblasen ist, enthaltenes) Wasser gewaschene Gas leitet man, ohne es zu trocknen, in eine unter —18° erkältete Vorlage und trennt durch Abgießen die verdichtete chlorige Säure von den etwa gebildeten Krystallen von Chlorigsäurehydrat. So erhält man aus 54 Gr. chlors. Kali 5 bis 7 Cubicc. Flüssigkeit, welche noch etwas Wasser und vielleicht Spuren Unterchlorsäure oder Chlorsäure hält. Sie liefert, wenn sie durch Fortnehmen der Kältemischung auf + 5° er-

wärmt wird, einen mäßig raschen Strom Chlorigsäuregas, welches nur auf diesem Wege im völlig reinen Zustande erhalten wird. BRANDAU.

Zur Darstellung wässriger chloriger Säure leitet man entweder das Gas in Wasser, oder man stellt zunächst flüssige chlorige Säure dar und vermischt diese mit Wasser.

Andere Mischungen zur Entwicklung chloriger Säure sind folgende: 1. 4 Th. chlors. Kali, 3 Th. arsenige Säure mit Wasser zum dünnen Brei gemischt; die Entwicklungsflasche wird mit einer Mischung von 12 Th. Salpetersäure von 1,327 spec. Gew. und 4 Th. Wasser gefällt. MILLON. — 2. 4 Th. chlors. Kali, 1 Th. Weinsteinsäure, 6 Th. Salpetersäure und 8 Th. Wasser. MILLON. — 3. 4 Th. chlors. Kali, 1,2 bis 1,6 Th. Rohrzucker, 6 Th. Salpetersäure von 1,3 spec. Gew., 6 bis 8 Th. Wasser. SCHIEL. — 4. Eine Lösung von 2 At. chlors. Kali auf 1 At. Weinsteinsäure. Man läßt die warm bereitete Lösung erkalten, wo ein Doppelsalz von weinsteins. und chlors. Kali auskrystallisirt und erhitzt die Mutterlauge zum Kochen. DE VRIJ (*Ann. Pharm.* 61, 248; *J. B.* 1847 u. 1848, 381). Bei diesen Darstellungsweisen (1 bis 3) mischt sich der chlorigen Säure wahrscheinlich Chlorgas bei, dadurch entstanden, daß neben der salpetrigen Säure erzeugtes Stickoxydgas sich mit der chlorigen Säure umsetzte, BRANDAU, außerdem liefern die Vorschriften 2 bis 4 mit Kohlensäure gemengte chlorige Säure. — Die Zersetzung chlorigs. Salze mit stärkeren Säuren (MILLON's Weise) liefert keine reine chlorige Säure. BRANDAU. S. unten.

Die zur Darstellung dienenden Materialien müssen rein sein, namentlich das chlors. Kali frei von Chlorkalium (und schwefels. Kali), die Salpetersäure frei von Salzsäure. Gehalt an diesen Stoffen vergrößert, wegen Bildung von Unterchlorsäure, die Gefahr vor Explosionen. Auch bei reinen Materialien kommen (meist gefahrlose) Verpuffungen vor, nach SCHIEL, falls man das Gas aus zwei Entwicklungsflaschen in eine einzige, das Wasser enthaltende Woulff'sche Flasche leitet, oder die Röhren über 12 Millim. tief eintauchen läßt.

Eigenschaften. Im tropfbaren Zustande dunkel rothbraune, sehr dünne Flüssigkeit von 1,33 bis 1,387 spec. Gew. bei 0°, welche sich selbst unter 0° rasch verflüchtigt und wenig über 0° siedet. Nur bei den letzten Antheilen steigt der Siedpunct auf + 8°. BRANDAU. MILLON erhielt in einer Mischung von Eis und Kochsalz nur Tröpfchen von Unterchlorsäure; daß es Ihm nicht gelang, das Chlorigsäuregas selbst zu condensiren, beruht nach BRANDAU auf zu viel Beimengung von Kohlensäure. — Als Gas tief grünlichgelb, von sehr stechendem Geruch, die Athmungsorgane angreifend. MILLON. Spec. Gew. des Gases bei 9° = 4,07, bei 13° = 4,022. BRANDAU. Schon bei wenig höherer Temperatur ist das spec. Gew. erheblich niedriger, bei 16° = 3,1678, ebenso das spec. Gew. eines Gases, welches mehrere Tage aufbewahrte flüssige Säure entwickelte, = 2,775; in beiden Fällen war wohl durch Einwirkung von Wasser erzeugtes Chlorgas beigemengt. BRANDAU. Auch MILLON und SCHIEL fanden das spec. Gew. niedriger, zu 2,646, MILLON, 2,723 und 2,603. SCHIEL.

			MILLON.		Maß.	Dichte.
2 Cl	71	59,66	60,15	Cl-Gas	2	4,9029
3 O	48	40,34	39,85	O-Gas . . .	3	3,3168
Cl^2O^3	119	100,00	100,00	Chlorigsäuregas	2	8,2197
					1	4,1098

Zersetzungen. 1. Die flüssige Säure zersetzt sich beim Aufbewahren, auch bei Lichtabschluß, zeigt dann einen höheren Siedepunct, der bei sechs Tage im Dunkeln bewahrter Säure 8 bis 9° bei 0,745 M. Druck betrug, und läßt beim Verdunsten Chlorsäure zurück. BRANDAU. Die trockne gasförmige Säure zerfällt im Sonnenlichte in Ueberchlorsäure, Chlor und Sauerstoff, von denen die Ueberchlorsäure oft krystallisirt [also war etwas Wasser zugegen, KR.]; sie erleidet dieselbe Zersetzung langsamer im zerstreu-

ten Lichte, wobei aber auch Chlorhyperchlorsäure entstehen kann. MILLON. — 2. Die flüssige Säure explodirt schon bei Temperaturen wenig über 0° ziemlich leicht; ein bei 8 bis 10° etwa 20 Cent. hoch in ein Becherglas fallender Tropfen zerschmetterte dasselbe unter heftigem Knall vollständig. BRANDAU. Das Gas explodirt beim Erhitzen auf 57° mit mäßiger Heftigkeit und zerfällt in Chlor und Sauerstoff. MILLON. — 3. Die wässrige Säure zersetzt sich im Sonnenlichte in einigen Stunden, langsamer im zerstreuten Lichte in Chlorsäure, etwas Chlor und Sauerstoff. MILLON. Sie zerfällt beim Erwärmen auf etwa 50° theilweise in Salzsäure und Chlorsäure; die erzeugte Salzsäure wirkt dabei auf chlorige Säure unter Bildung von Chlor. BRANDAU. — 4. Die gasförmige Säure explodirt in Berührung mit brennbaren Körpern, wie Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor, Arsen. MILLON. Die wässrige Säure löst amorphen Phosphor augenblicklich. SCHIEL. Die gasförmige Säure wird von Jod absorbirt, unter Bildung von Chlorjod und Jodsäure, sie wirkt nicht auf Brom, MILLON, auch die wässrige Säure wirkt in der Kälte nicht auf Brom, KÄMMERER (*Pogg.* 138, 404). Viele Metalle bleiben in dem Gase einige Stunden unverändert, Quecksilber absorbirt es vollständig. MILLON. — 5. Die wässrige Säure bildet mit schwefliger Säure Salzsäure und Schwefelsäure ($Cl^2O^3 + 4SO^2 + H^2O = 2HCl + 4SO^3$); mit Jodwasserstoffsäure oder Jodkalium und Salzsäure Jod und Salzsäure ($Cl^2O^3 + 8HJ = 8J + 2HCl + 3H^2O$); bei länger aufbewahrter Säure wird mehr Jod ausgeschieden. BRANDAU. Sie zersetzt sich mit salpetriger Säure zu Salzsäure und Salpetersäure. BRANDAU. S. auch TOUSSAINT (*Ann. Pharm.* 137, 114). Sie fällt aus Manganoxydulsalzen Manganhyperoxyd, aus essigs. Bleioxyd Bleihyperoxyd, verwandelt Zinnchlorür in Zinnchlorid und Eisenoxydulsalze in Eisenoxydsalze, MILLON, wobei nach LENSSEN (*Anal. Zeitschr.* 1, 165) vorübergehende hell amethystne Färbung auftritt. — Sie oxydirt arsenige Säure nicht. VAUTIER. CARON. — 6. Die gasförmige Säure verpufft mit organischen Substanzen, z. B. mit Glycerin, SCHIEL, die wässrige Säure entfärbt Lackmus und bleicht Indigo auch bei Gegenwart überschüssiger arseniger Säure. MILLON. Sie wirkt leicht auf organische Verbindungen, z. B. auf Benzol unter Bildung von Trichlorphenomalsäure, $H^3.O^3.C^6H^4Cl^3O^2$ ($C^6H^6 + 3H.O.ClO = C^6H^7Cl^3O^5 + H^2O$), von Monochlorbenzol und Dichlorchinon, $C^6H^2Cl^2O^2$; dieses letztere entsteht reichlicher bei Anwendung von Chlorigsäuregas. CARIUS.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *α. Chlorigsäurekrystalle.* — Leitet man aus flüssiger Säure entwickeltes Chlorigsäuregas in Wasser von 0°, so scheiden sich harzartige Körner oder Tropfen ab, welche beim Schütteln mit dem Wasser in eine gelbe Krystallmasse übergehen. Nach dem Pressen blättrig und seidenglänzend. Hält bei verschiedener Darstellung 50,07 und 67,43 Proc. Wasser. Schmilzt nicht bei kurzem Erwärmen auf +10°, verflüchtigt sich langsam ohne Rückstand schon bei niedriger Temperatur. BRANDAU.

β. Wässrige chlorige Säure. — Wasser verschluckt bei gewöhnlicher Temperatur 5 bis 6 Maß Chlorigsäuregas, MILLON; bei 8 bis 10° 10 Maß, bei 8°,5 und 0,753 M. Druck 8,591 Maß. BRANDAU. Ferner lösen nach BRANDAU 100 Gr. Wasser

bei 8°5	und	752,9	Mm.	Druck	4,7655	Gr.	Cl^2O^3
„ 14°	„	756,3	„	„	5,0117	„	„
„ 21°	„	754,0	„	„	5,4447	„	„
„ 93°	„	760	„	„	5,6508	„	„

Die wässrige Lösung ist grün, falls sie nur wenig chlorige Säure hält; die gesättigte ist tief goldgelb, MILLON, tief gelbroth, dem wässrigen sauren chroms. Kali ähnlich. SCHIEL. Schon einige Blasen Chlorigsäuregas färben ½ Liter Wasser deutlich. MILLON. Die gesättigte Lösung schmeckt ätzend und hinterläßt auf der Haut einen gelben Fleck. Die wässrige Säure erzeugt in gesättigt feuchter Luft Nebel.

b. Mit Salzbasen. *Chlorigsaure Salze.* — Die chlorige Säure ist einbasisch, sie bildet neutrale Salze, M.O.ClO, mit den Alkalien und Baryt auch rothe saure Salze, welche aber nicht in festem Zustande erhalten werden. Die neutralen Salze werden durch Vermischen der wässrigen Säure mit wässrigen Alkalien oder Erdalkalien und rasches Abdampfen, jedoch häufig gemengt mit chlors. Salz, die einiger schweren Metalle auch durch doppelte Affinität erhalten. Zink und Blei werden durch die wässrige Säure zuerst in Chlormetall und chlorigs. Salz, bei überschüssiger Säure in Chlormetall und chlorsaures Salz verwandelt, Kupfer bildet sogleich die letzteren Producte, Quecksilber wird zu Oxychlorür; Gold, Platin und Antimon werden nicht angegriffen. — Die Einwirkung der wässrigen Säure auf Alkalien und Baryt ist eine sehr langsame, bei überschüssigem Kali hat sich erst nach einer Stunde ein Salz gebildet. Allerdings zeigt sich die Mischung sogleich entfärbt, aber salpeters. Bleioxyd fällt nicht chlorigs. Salz, sondern gelbweißen, bald in braunes Oxyd übergehenden Niederschlag. Kohlens. Salze werden nicht zersetzt. — Die neutralen Salze der Alkalien und Erdalkalien sind farblos, zerfließlich oder doch sehr löslich, die des Bleis und Silbers sind gelb und krystallisirbar. Die Salze schmecken wie die wässrige Säure und zerstören ebenfalls, auch nach Zusatz von arseniger Säure, Pflanzenfarben (Unterschied von den unterchlorigs. Salzen). Sie werden durch Kohlensäure und durch stärkere Säuren zersetzt, MILLON, doch ist, in Folge der leichten Zersetzbarkeit der chlorigen Säure, durch Zerlegung der chlorigs. Salze reine chlorige Säure nicht zu erhalten. BRANDAU. Auch Schwefelsäure, welche mit 10 Th. Wasser verdünnt ist, zersetzt die chlorigs. Salze, während sie auf das übrigens ähnliche Gemenge von chlors. Salz und Chlormetall nicht wirkt. Das neutrale chlorigs. Kali fällt aus Quecksilberchlorid Oxyd, während chlorige Säure entweicht, aus Manganoxydulsalzen Hyperoxyd, aus Eisenoxydulsalzen Oxyd. Es färbt die Kupferoxydsalze grün. MILLON. — Das Bleisalz wird durch Schwefelwasserstoff zu schwarzem Schwefelblei, dann rasch zu weißem schwefels. Salz. MILLON. Es verpufft schon bei 100°. SCHIEL. Das Bleisalz und Silbersalz entflammen sich beim Zerreiben mit Schwefel. MILLON. Mit Schwefelsäure und Weingeist oder Amylalkohol übergossen, bildet das chlorigs. Bleioxyd Essigäther oder Baldriansäureamyläther. SCHIEL.

C. *Unterchlorsäure.* $Cl^2O^4 = ClO.O.ClO^2$.

Chloroxyd. Chlorige Säure, bevor MILLON die jetzige chlorige Säure entdeckte. STADION's *dreifach-oxygenirte Chlorine.*

Bildung. Bei Zersetzung des chlors. Kalis durch Schwefelsäure oder Oxalsäure.

Darstellung. 1. Man mischt allmählich zu 15 bis 20 Gr. reinem, von Wasser und Chlorkalium freiem, fein gepulvertem chlors. Kali unter Umrühren 100 Gr. vorher in einer Kältemischung abgekühltes Vitriolöl, bringt die Mischung mit der Vorsicht, daß der Hals nicht beschmutzt werde, in einen Ballon und erwärmt anfangs auf 20°, allmählich auf 30 bis 40°. Das entweichende schwere Gas wird entweder in trocknen Flaschen aufgefangen,

oder, falls wässrige Säure erhalten werden soll, in Wasser geleitet, oder man leitet es in eine in der Kältemischung stehende Röhre, in welcher es sich verdichtet. Nur durch diese Verdichtung kann es vom beigemengten Chlor und Sauerstoff befreit werden. MILLON. COHN wendet 10 Gr. chlors. Kali und 40 Gr. Vitriolöl an und trägt das gepulverte chlors. Kali allmählich in das erkältete Vitriolöl. STADION schmelzt 1 Th. chlors. Kali in einer Retorte und übergießt nach dem Erkalten mit 4 Th. Vitriolöl. DAVY macht einen Teig von 2 Gr. gepulvertem chlors. Kali und *wenig* Vitriolöl, GAY-LUSSAC von chlors. Kali und Vitriolöl, welches mit 1/2 Th. Wasser verdünnt ist.

FARADAY (*Phil. Trans.* 1823, 160 u. 189; *Kastn. Arch.* 1, 97) und NIEMANN (*Br. Arch.* 36, 175) nehmen, falls flüssige Unterchlorsäure erhalten werden soll, die Operation in einem starken, zum Winkel gebogenen Glasrohr vor, dessen kürzerer Schenkel das Vitriolöl, der längere chlors. Kali hält; nach dem Zuschmelzen des letzteren läßt man das Vitriolöl in den längeren Schenkel fließen und erwärmt ihn nach 24 Stunden bis auf 38°, während der kürzere Schenkel in einer Kältemischung auf —18° abgekühlt ist. Diese Darstellungsweise bleibt selbst bei Einhaltung aller Vorsichtsmaßregeln bedenklich.

Je reiner das chlors. Kali, um so weniger Gefahr vor Explosion ist vorhanden, Gehalt des chlors. Kalis an Wasser und Chlorkalium vergrößert dieselbe. Auch vermeide man die Gegenwart aller organischen Substanzen, daher das Gasentwicklungsrohr eingeschliffen werden muß, nicht mit Kork oder Kautschuk verschlossen werden darf. Das Abkühlen des Vitriolöls ist bei einigermaßen erheblichen Mengen unerläßlich. Wird die Hitze zu stark, und trifft dieselbe das bereits entwickelte Gas, so erfolgt Explosion; auch das Licht, selbst das zerstreute Tageslicht, vergrößert die Explodirbarkeit des Gases. Bereitet man flüssige Unterchlorsäure, so ist die Vorlage jede Stunde zu wechseln, damit sich nicht zu viel der explodirbaren Flüssigkeit in ihr anhäuft. MILLON. COHN. Selbst bei Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln explodirten bei COHN wenige Tropfen der flüssigen Säure mit großer Gewalt, zerschmetterten und zerstaubten sämmtliche Gefäße des Apparats.

2. Man erwärmt ein inniges Gemenge von 2 At. reinem chlors. Kali und 9 At. krystallisirter Oxalsäure im Wasserbade auf etwa 70° und leitet das entweichende, Kohlensäure haltende Gas in Wasser. CALVERT u. DAVIES. Diese Weise bezeichnet COHN als leicht und gefahrlos.

Eigenschaften. Lebhaft rothe (bei Gaslicht rothbraune, dem Brom gleichende, COHN) Flüssigkeit, welche bei +20° ins Sieden geräth. MILLON. Nach FARADAY satt gelb, durchsichtig und sehr flüssig, nach NIEMANN grüngelb und von etwa 1,5 spec. Gew. Gesteht im Vacuum in einer Mischung von Aether und Kohlensäure zu orangerothen harten spröden Krystallen, dem sauren chroms. Kali sehr ähnlich. Diese schmelzen bei —76°, wobei der flüssige Theil auf den Krystallen schwimmt, erstarren auch bei —79° erst in Berührung mit Platindraht, und verdunsten, so lange sie fest, so wenig, daß der über ihnen stehende Raum kaum gefärbt ist. FARADAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 15, 257; *Berz. J. B.* 26, 35). — Die flüssige Säure vergast beim Oeffnen des Gefäßes mit großer Gewalt. FARADAY. Jeder Tropfen der Flüssigkeit, außerhalb der Kältemischung mit der Luft in Berührung, vergast sogleich unter Bildung eines krystallischen Anflugs. COHN. Der Dampf ist dunkel grüngelb, riecht erstickend, an salpetrige Säure erinnernd, bei großer Verdünnung gewürzhaft. MILLON. Er verändert trocknes Lackmuspapier nicht und zerstört die Farbe des feuchten, ohne es zuvor zu röthen, STADION, DAVY; er röthet feuchtes Lackmuspapier und bleicht es dann. BERZELIUS.

				Maß.	Spec. Gew.
2 Cl	71	52,50	Chlorgas	2	4,90027
4 O	64	47,41	Sauerstoffgas . .	4	4,42252
ClO^4	135	100,00	? Unterchlorsäuregas	4	9,32281
				1	2,33067

So nach H. DAVY, GAY-LUSSAC und SOUBEIRAN, während STADION die Formel Cl^2O^3 angenommen hatte. CALVERT u. DAVIES bestimmten das Atomverhältniß zwischen Chlor und Sauerstoff in dem nach (2), COHN in dem nach (1) und (2) dargestellten Gase, und zwar Letzterer im Mittel wie 2 : 4,030. — MILLON faßt die Unterchlorsäure als eine Verbindung von chloriger Säure mit Ueberchlorsäure auf. $4Cl^2O^4 = 3Cl^2O^3 + Cl^2O^7$.

Zersetzungen. 1. Das Unterchlorsäuregas bleibt im Dunkeln unverändert, im Sonnenlichte trennt es sich allmählich in seine Bestandtheile; rasches Erhitzen auf 100°, der elektrische Funke, selbst Schütteln mit Quecksilber bewirkt eine augenblickliche, mit starker Verpuffung und Lichtentwicklung und oft mit Zerschmetterung der Gefäße verbundene Trennung. Dabei zerfallen 2 Maß Unterchlorsäuregas in 1 Maß Chlor- und 2 Maß Sauerstoffgas. Nach STADION geben 3 M. Unterchlorsäuregas 2 M. Chlor- und 3 M. Sauerstoffgas. — Die trockne Säure zersetzt sich im Sonnenlichte und langsamer im zerstreuten Lichte, wie chlorige Säure, in Ueberchlorsäure, Chlor und Sauerstoff; unter Umständen wird auch Chlorhyperchlorsäure gebildet. Ihr Dampf verpufft beim Erwärmen auf 60 bis 63°, auch sehr rasches Verdampfen kann Explosion veranlassen. MILLON. — 2. 3 Maß Unterchlorsäuregas mit etwa 8 M. Wasserstoffgas gemengt, detoniren durch den elektrischen Funken [oder beim Einführen von Platinschwamm, BLUNDELL (*Pogg.* 2, 216)] zu Wasser und Salzsäure. STADION. — 3. Die wässrige Säure zersetzt sich nach STADION nicht im Dunkeln, dagegen im Sonnenlichte in einigen Stunden und langsamer im zerstreuten Lichte in Chlorsäure unter Entwicklung von etwas Chlor und Sauerstoff. STADION. MILLON. Schon im Dunkeln entstehen Chlorsäure und chlorige Säure. COHN. Die wässrige Säure zeigt im Kreise der Volta'schen Säule anfangs kaum Gasentwicklung, nach einigen Stunden entwickelt sie am +Pol wenig Sauerstoff- und Chlorgas, am —Pol Wasserstoff, dessen Volum mehr als das Doppelte des Sauerstoffs beträgt. Nach einiger Zeit ist die Flüssigkeit entfärbt und in wässrige Ueberchlorsäure verwandelt. STADION. — 4. Phosphor veranlaßt bei gewöhnlicher Temperatur heftige Verpuffung des Gases. STADION. DAVY. So wirkt auch Schwefel. STADION. — Die wässrige Säure bildet mit schwefliger Säure auf 2 At. Salzsäure 5 At. Schwefelsäure. $Cl^2O^4 + 5SO^2 + H^2O = 2HCl + 5SO^3$. CALVERT u. DAVIES. — Vitriolöl zersetzt die Unterchlorsäure in Ueberchlorsäure, welche gelöst bleibt, und in chlorige Säure, welche zum Theil als solche, zum Theil zu Chlor und Sauerstoff zerlegt, entweicht. $4Cl^2O^4 = Cl^2O^7 + 3Cl^2O^3$. MILLON. Vergl. auch I, 2, 368. — 5. Brom wirkt nicht auf die gasförmige oder wässrige Säure, auch Jod verändert die trockne Säure nicht, die feuchte kaum. KÄMMERER (*Pogg.* 138, 404). Aus Jodkalium scheidet die wässrige Säure Jod. COHN. $Cl^2O^4 + 10HJ = 2HCl + 4H^2O + 10J$. — 6. Mit Ammoniak zersetzt sich das Gas bei gewöhnlicher Temperatur. STADION. — 7. Quecksilber verschluckt es langsam, sich in Chlorquecksilber und chlors. Quecksilberoxydul verwandelnd. STADION. — 8. Das Gas verpufft leicht in Berührung mit organischen Substanzen; die wässrige Säure entfärbt Indiglösung auch bei Gegenwart überschüssiger arseniger Säure. MILLON. Zersetzung mit Alkalien s. unten.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — Wasser von 4° löst etwa sein 20-faches Maß Unterchlorsäuregas auf, bei niedrigerer Temperatur gesteht das Wasser unter Bildung eines gelben Hydrats, welches beim Schmelzen viel

Gas verliert. MILLON. Die flüssige Säure sinkt im Wasser unter und löst sich unter lebhafter Gasentwicklung, die sich bis zur Explosion steigern kann. COHN. Die wässrige Unterchlorsäure ist hochgelb, STADION, tief orangegelb, COHN, sie schmeckt herbe, ätzend und nicht sauer, fällt das salpeters. Silberoxyd erst in dem Verhältniß, wie sie sich zersetzt und verhält sich gegen Lackmus wie das Gas. STADION. Sie entwickelt beim Erhitzen im Dunkeln das Gas, ohne im Wasser eine Säure zurückzulassen, SOUBEIRAN; nach COHN bleibt stets etwas Chlorsäure. Die Zersetzung im Lichte s. oben.

b. Mit Schwefelsäure. — Leitet man Unterchlorsäuregas in auf —18° abgekühltes Vitriolöl, so löst dieses etwa 20 Maß Gas auf und färbt sich gelb; überschüssige Unterchlorsäure schwimmt auf dieser Lösung. — Die gelbe schwefels. Lösung färbt sich beim Herausnehmen aus der Kältemischung roth und entwickelt zwischen 10 und 15° die Zersetzungsproducte der chlorigen Säure; im Vitriolöl bleibt Ueberchlorsäure zurück. MILLON.

c. Mit Salzbasen. — Die Unterchlorsäure bildet mit den Basen keine eigenthümlichen Salze, sondern zerfällt in gleiche Atome chlors. und chlorigsaures Salz. $Cl^2O^4 + 2K.O.H = K.O.ClO^2 + K.O.ClO + H^2O$. MILLON. STADION u. DAVY erhielten chlors. Salz und Chlormetall, wohl durch Zersetzung des chlorigs. Salzes gebildet, MARTENS (*Ann. Chim. Phys.* 61, 293; *J. pr. Chem.* 8, 264) machte auf die Bleichkraft des entstehenden Salzes und seine Verschiedenheiten von einem Gemenge von chlors. Salz und Chlormetall aufmerksam, aber hielt es für ein unterchlors. Salz. — Das feste Unterchlorsäurehydrat oder die conc. wässrige Säure, mit conc. Kalilauge vermischt, erwärmt sich, bei größeren Mengen bis zur Explosion. Die flüssige Säure verpufft sogleich beim Eintragen von festem Aetzkali. Verdünnte Kalilauge wirkt sehr langsam, kein unterchlors., sondern, auch wenn sie stark abgekühlt ist, chlors. und chlorigs. Salz erzeugend. MILLON.

D. *Chlorsäure.* $H.O.ClO^2$.

Hyperoxydirte oder hyperoxygenirte Salzsäure. Trioxychlorsäure, KÄMMERER. — Weder im wasserfreien Zustande, noch als Hydrat, sondern nur als wässrige Säure und in Form von Salzen bekannt.

Bildung. 1. Als wässrige Chlorsäure bei der Zersetzung der wässrigen chlorigen Säure, Unterchlorsäure oder Chlorochlorsäure im Lichte, MILLON, STADION; nach COHN auch bei der freiwillig eintretenden Zersetzung der wässrigen Unterchlorsäure im Dunkeln. Setzt man wässrige Unterchlorsäure dem Sonnenlichte aus, bis die Flüssigkeit entfärbt ist, und verjagt das freie Chlor durch Erwärmen an der Luft, so bleibt wässrige Chlorsäure. STADION. GMELIN. — 2. Als chlors. Salz, neben chlorigs., bei der Zersetzung der Unterchlorsäure und Chlorochlorsäure durch wässrige Alkalien und Erdalkalien. MILLON. — 3. Als chlors. Salz beim Zusammenbringen von Chlor mit wässrigen Alkalien oder Erdalkalien, und zwar stets aus dem zu Anfang sich bildenden unterchlorigs. Salz, indem dieses, besonders bei Einwirkung von Licht und Wärme und bei Ueberschuß an Chlor in Chlormetall und chlors. Salz zerfällt. Vergl. I, 2, 359. Die frühere Ansicht von BERTHOLLET, ROBIQUET u. A., daß bei größerer Verdünnung besonders Chloralkali (d. h. Chlormetall und unterchlorigs. Salz) entstehe, bei größerer Concentration, wo das chlors. Salz krystallisirt, vorzugsweise dieses, hat sich nicht bestätigt, auch bei großer Verdünnung entsteht nach GAY-LUSSAC unter Einwirkung von Wärme und überschüssigem Chlor chlorsaures Salz. —

4. Als chlors. Silber beim Einwirken von Chlor auf wässriges Fluorsilber, wobei Sauerstoff frei wird. GORE (*Chem. News* 23, 13; *Chem. Centr.* 1871, 277). $6AgF + 3H^2O + 6Cl = Ag.O.ClO^2 + 5AgCl + 6HF$. — 5. Bei achtstündigem Erwärmen von Jodsäure mit Chlorsilber und überschüssigem Ammoniak werden partiell Jodsilber und chlors. Ammoniak gebildet. KÄMMERER.

Darstellung der wässrigen Chlorsäure. 1. Aus Unterchlorsäure nach Bildung (1). STADION. — 2. Durch Zersetzung von chlors. Salzen, und zwar entweder von chlors. Baryt mit der richtigen Menge verdünnter Schwefelsäure, GAY-LUSSAC, oder von chlors. Kali mit Kieselfluorwasserstoffsäure. BERZELIUS. Eine zur Darstellung von chlors. Salzen anwendbare wässrige Chlorsäure erhält man durch Zerlegung von chlors. Natron mit Oxalsäure, BÖTTGER (*Ann. Pharm.* 57, 138), oder durch Zerlegung von chlors. Kali mit Schwefelsäure und schwefels. Thonerde und Abscheidung des erzeugten Alauns mit Weingeist. S. beim chlors. Natron und chlors. Baryt.

SERULLAS mischt die heiße wässrige Lösung des chlors. Kalis mit überschüssiger Kieselflußsäure, filtrirt die saure Flüssigkeit nach dem Erkalten vom Kieselfluorkalium ab, dampft sie unter 30° ab und filtrirt nach 2 Tagen durch Glasstaub. Oder man läßt die saure Flüssigkeit mit fein vertheilter Kieselsäure gemengt unter 30° an der Luft oder im Vacuum neben Vitriolöl und Kalihydrat verdunsten, so lange sie concentrirter wird, wobei sich die überschüssige Flußsäure als Fluorkieselgas verflüchtigt, und gießt die Chlorsäure von der übrigen Kieselsäure ab. BERZELIUS. S. auch ROSCOE's Darstellung der Ueberchlorsäure (I, 2, 374).

Die wässrige Chlorsäure ist nach GAY-LUSSAC, VAUQUELIN, BERZELIUS farblos; die conc. ist nach SERULLAS gelblich, ohne doch Silbersalpeter zu fällen. Auch die conc. Säure ist nicht ölartig, sie röthet Lackmuspapier und entfärbt es dann schnell, SERULLAS; die verdünnte röthet Lackmus und entfärbt es erst in einigen Tagen. VAUQUELIN. Die conc. Säure riecht, besonders beim Erwärmen, stechend, der Salpetersäure ähnlich, VAUQUELIN, SERULLAS; die verdünnte kalte ist geruchlos. GAY-LUSSAC. Sie schmeckt sehr sauer und zusammenziehend. VAUQUELIN.

Die wässrige Säure läßt sich im Vacuum ohne Zersetzung concentriren, bis sie die Concentration der gewässerten Säure: $H.O.ClO^2,7H^2O$ mit 40,10 Proc. Chlorsäurehydrat, $H.O.ClO^2$, und 1,282 spec. Gew. bei 14°2 erreicht hat. Bei weiterem Abdampfen im Vacuum neben Vitriolöl zersetzt sich diese gewässerte Säure allmählich unter Entwicklung eines grünen Gases, ohne dabei Ueberchlorsäure zu bilden; wenn die Concentration bis zur Bildung der gewässerten Säure: $2H.O.ClO^2,9H^2O$ mit 51,86 Proc. Chlorsäurehydrat vorgeschritten ist, tritt plötzlich stürmische Gasentwicklung ein. Beide gewässerten Säuren werden bei —20° zähe, ohne zu gestehen oder Wasser auskrystallisiren zu lassen. KÄMMERER.

Die wässrige Säure zersetzt sich nicht im Lichte. GAY-LUSSAC. Die conc. wässrige Säure zeigt sich nach zweimonatlichem Stehen neben Vitriolöl in Ueberchlorsäure verwandelt. MILLON. Vergl. oben. — Die wässrige Säure zersetzt sich beim Erwärmen über 40°; bei der Destillation derselben geht zuerst fast reines Wasser über, dann unter Entwicklung von Chlor- und Sauerstoffgas wässrige Ueberchlorsäure, aber keine Chlorsäure. SERULLAS. Schweflige Säure zersetzt die wässrige Chlorsäure in Schwefelsäure und, je nach dem Verhältniß, in Chlor oder Salzsäure; Schwefelwasserstoff zersetzt sie in Wasser, Salzsäure und Schwefelsäure, oder erzeugt bei weniger Chlorsäure Salzsäure und Schwefel. GAY-LUSSAC. VAUQUELIN. — Jod erzeugt

Jodsäure. KÄMMERER. Einfach- und Dreifach-Chlorjod zersetzen in der Wärme unter Entwicklung von Chlor und Bildung von Jodsäure, L. HENRY (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 892); Brom erzeugt nur Spuren Bromsäure, KÄMMERER; Salzsäure zersetzt die wässrige Chlorsäure in Chlor und Wasser. GAY-LUSSAC. VAUQUELIN. Auch phosphorige Säure und Phosphorwasserstoff wirken zersetzend. BERZELIUS. — Weingeist und Aether wirken sehr zersetzend. Mehrfach zusammengefaltetes Fließpapier, mit conc. wässriger Chlorsäure getränkt und herausgezogen, entzündet sich mit lebhaftem Feuer und starkem Geruch nach Chlorsäure. SERULLAS. — Zink löst sich in der wässrigen Säure nach GAY-LUSSAC und nach BERZELIUS ohne Zersetzung derselben unter Wasserstoffentwicklung, nach VAUQUELIN, FORDOS u. GÉLIS (*J. Pharm.* 4, 346) unter Bildung von Salzsäure, ohne Entwicklung von Wasserstoff, nach GMELIN findet beides zugleich statt. S. ferner die Zersetzung der chlors. Salze.

Chlorsaure Salze. Hyperoxydirt-salzsaure Salze, Chlorate. — Die Chlorsäure ist einbasisch und bildet *eine* Reihe von Salzen, $M.O.ClO^5$. Diese werden 1. durch Zusammenbringen der wässrigen Säure und der Salzbase erhalten, oder 2., in Gesellschaft von Chlormetallen, beim Einleiten von überschüssigem Chlorgas in wässriges reines oder kohlens. Alkali oder Erdalkali, und nachheriges Erhitzen der Flüssigkeit. Auch kann man ein Chloralkali mit wässriger unterchloriger Säure mischen, längere Zeit dem Sonnenlichte oder der Wärme des Wasserbades aussetzen, bis alles in Chlormetall und chlors. Salz verwandelt ist, und hierauf die unterchlorige Säure durch Destillation wieder gewinnen, um damit wieder neue Mengen von Chloralkali zu behandeln. GAY-LUSSAC.

Die chlors. Salze werden sämmtlich in der Hitze zersetzt, entwickeln dabei entweder allen Sauerstoff und lassen Chlormetall (Alkalimetalle, Blei, Silber), oder sie entwickeln, falls das Metall größere Affinität zum Sauerstoff hat, als zum Chlor, $^5/_6$ des Sauerstoffs neben Chlorgas und lassen Metalloxyd (Erdmetalle). Auch dem aus chlors. Kali entwickelten Sauerstoff ist immer oder doch fast immer eine Spur Chlor beigemengt. MARIGNAC. STAS. Wird die Hitze, bei welcher chlors. Kali und Natron Sauerstoffgas zu entwickeln beginnen, nicht weiter verstärkt, so hört die geschmolzene Masse nach einiger Zeit zu kochen auf, und ist in ein teigiges Gemenge von Chlormetall und überchlors. Alkali verwandelt. SERULLAS. MILLON. Zu keinem Zeitpuncte hält der Rückstand chlorigs. Salz. Erhitzt man chlors. Kali langsam, bis etwa $4^1/_2$ Proc. Sauerstoff fortgegangen sind, so hält der Rückstand 64 bis 65 Proc. überchlors., 12 bis 13 Proc. chlors. Kali; sind 8 bis 9 Proc. Sauerstoff oder $6^1/_2$ Liter Gas von 100 Gr. Salz fortgegangen, so ist alles chlors. Salz zersetzt, ohne daß sich der Gehalt an überchlors. Kali über 65 bis 66 Proc. hinaus erhöht hätte. Somit zerfällt ein Theil des Salzes in Chlorkalium und Sauerstoff, ein anderer setzt sich in überchlors. Kali und Chlorkalium um. MARIGNAC (*Bibl. univ.* 1843; *Berzel. J. B.* 24, 192). Hierdurch wird MILLON's Meinung widerlegt, welcher annahm, 2 At. chlors. Kali zerfielen durch die erste Einwirkung der Hitze in 1 At. überchlors. und 1 At. chlorigs. Salz und dieses letztere dann in Chlorkalium und Sauerstoff. 100 Th. chlors. Kali würden dann nur 56 Th. überchlors. Kali liefern können. — Hat man das chlors. Kali mit dem gleichen Volum Braunstein, DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 1, 236), Kupferoxyd, MITSCHERLICH (*Pogg.* 55, 220), mit der Hälfte seines Gewichts an künstlich dargestelltem Manganhyperoxyd, Eisenoxyd, Bleihyperoxyd, Platinschwarz, WIEDERHOLD, gemischt, so erfolgt die Zersetzung in Sauerstoff und Chlormetall schon bei unter dem Schmelzpunct liegenden Temperaturen (bei Eisenoxyd schon bei 110 bis 120°, Manganhyperoxyd bei 200 bis 205°, Platinschwarz bei 260 bis 270°, WIEDERHOLD) unter Freiwerden von Wärme,

ohne daß dabei überchlors. Salz erzeugt wird. Auch bewirken diese Körper, auf schmelzendes chlors. Kali gestreut, unter Erglühen der Masse heftige Sauerstoffentwicklung. WIEDERHOLD (*Pogg.* 116, 171; 118, 186). Kieselsäure ist ohne Wirkung. MITSCHERLICH. — Mit brennbaren Körpern, wie Kohle, Phosphor, Schwefel, verschiedenen Metallen, Schwefelmetallen, Zucker u. a. verpuffen die chlors. Salze, oft mit sehr großer Gewalt, sowohl beim Erhitzen, wie auch oft durch Stoß und veranlassen bei größeren Mengen gefährliche Explosionen. — Streut man diese Stoffe in das schmelzende chlors. Kali, so verbrennen sie meist mit sehr intensivem Lichte, dabei wird Schwefel in schwefels. Kali, Phosphor in phosphors. Kali, Arsen in arsens. Kali verwandelt, Eisen verbrennt zu geschmolzenem Oxydoxydul, Kupferstaub zu Oxyd. Siehe BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 70, 433; *J. B.* 1857, 136). — Die chlors. Salze verwandeln, trocken damit erhitzt, Bleioxyd in Hyperoxyd, Manganoxyd bei Gegenwart von Alkali in Mangansäure. — Die mit brennbaren Stoffen gemengten chlors. Salze entzünden sich zum Theil durch Vitriolöl, wahrscheinlich weil dieses erhitzte Unterchlorsäure entwickelt, welche ihren Sauerstoff an die brennbaren Körper abtritt. So wirken dem chlors. Kali beigemischtes Terpentinöl, Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff und fette Oele. A. VOGEL jun. (*Ann. Pharm.* 74, 114; *J. B.* 1850, 274). Mit Salzsäure von 1,12 spec. Gew. übergossenes chlors. Kali entzündet Phosphor. BÖTTGER (*Ann. Pharm.* 57, 381).

Durch Zink und verdünnte Schwefelsäure wird aus wässrigem chlors. Kali Chlormetall erzeugt, FORDOS u. GÉLIS, KOLB, SESTINI (*Anal. Zeitschr.* 1, 500); Wasserstoffhyperoxyd, SCHÖNBEIN (*J. pr. Chem.* 84, 390), und Schwefelwasserstoff wirken nicht auf wässriges chlors. Kali; Phosphor erzeugt beim Kochen Chlorkalium, phosphors. und phosphorigs. Salz, Arsen bildet arsens. Kali. SLATER (*Chem. Gaz.* 1853, 329; *J. pr. Chem.* 60, 247). — Vitriolöl zersetzt die trocknen chlors. Salze schon in der Kälte in Unterchlorsäure, welche zum Theil vom Vitriolöl mit braungelber Farbe absorbirt bleibt, und in ein Gemisch von schwefels. und überchlors. Salz; die hierbei eintretende Wärmeentwicklung veranlaßt häufig ein Verpuffen der Unterchlorsäure, so daß sich Knistern, Knallen und Blitzen einstellt. CHENEVIX. H. DAVY. STADION. Der Unterchlorsäure ist nach H. DAVY etwas Chlor und 1/20 Maß Sauerstoff beigemengt, nach COHN hat das aus chlors. Kali durch Schwefelsäure entwickelte und von Wasser absorbirte Gas in allen Stadien die Zusammensetzung der Unterchlorsäure. Die Menge des überchlors. Kalis, welche bei Einwirkung von Vitriolöl auf chlors. Kali erzeugt wird, wechselt mit Temperatur und Concentration der Säure. Mit 1/2 Th. Wasser verdünntes Vitriolöl erzeugt keine Ueberchlorsäure, falls man sogleich auf 100° erhitzt; erkältetes Vitriolöl liefert 1/4 seines Gewichts an überchlors. Salz. MILLON. Mit gleichviel Wasser verdünntes Vitriolöl wirkt in der Kälte nicht merklich auf chlors. Kali, außer bei Gegenwart von Chlorkalium; in diesem Falle entwickeln sich gleiche Maße Unterchlorsäure und Chlor. MARTENS. — Das chlors. Kali, mit Jod destillirt, läßt je nach dem Verhältniß beider Körper, flüssiges oder, bei mehr chlors. Kali, krystallisches Chlorjod übergehen, während Chlorkalium, chlors. und jods. Kali bleiben. WÖHLER. SCHÜTZENBERGER erhielt aus 1 Th. Jod und 4 Th. chlors. Kali Einfach-Chlorjod. Nach BERZELIUS entwickelt sich Sauerstoff und bleibt ein Gemenge von jods. und überchlors. Kali (*Lehrb.*, 3. Aufl., 1, 261). Die kochende Lösung des Salzes nimmt das erste Atom Jod ohne Färbung auf, das weiter hinzugefügte Jod mit erst gelber, dann brauner Farbe; hierbei wird das chlors. Kali in jods. Kali und Chlorjod von verschiedenem Jodgehalt zersetzt. Bei wenig Jod scheint Fünffach-Chlorjod zu entstehen, denn die Flüssigkeit entwickelt beim Kochen Chlor und hält jetzt Dreifach-Chlorjod. MILLON (*J. Pharm.* 27, 102; *J. pr. Chem.* 23, 253).

— Die wässrige Lösung des chlors. Kalis, mit Jodsäure abgedampft, liefert, je nach der Menge derselben, Krystalle von einfach- oder zweifach-jods. Kali, während die Mutterlauge chlors. Kali und freie Chlorsäure hält. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 45, 281). — Salzsäure entwickelt ein Gemenge von Chlorochlorsäure (I, 2, 373) und Chlorgas, DAVY's Euchlorin. MILLON. S. auch BÖTTGER (*Ann. Pharm.* 57, 381). Bei der Einwirkung von Jodkalium und conc. Salzsäure werden auf 1 At. Chlorsäure 6 At. Jod ausgeschieden. BUNSEN (*Ann. Pharm.* 86, 265; *J. B.* 1853, 625). — Phosphorchlorid greift chlors. Kali in der Kälte wenig, bei höherer Temperatur heftig an, bildet Phosphoroxychlorid und ein dunkelgelbes Gas, welches beim Erhitzen nicht explodirt und mit Kalilauge chlors., unterchlorigs. Kali und Chlorkalium bildet. H. SCHIFF (*Ann. Pharm.* 106, 116). Mischt man zu 3 At. gepulvertem chlors. Kali 1 At. Phosphorchlorid, so schmilzt das Gemenge, erwärmt sich, entwickelt ein häufig detonirendes Gas, vielleicht unterchlorige Säure oder Unterchlorsäure, dann bald Chlor und läßt Chlorkalium mit Phosphoroxychlorid. BAUDRIMONT (*Compt. rend.* 51, 823; *J. B.* 1860, 75). — Salpetersäure von 1,405 spec. Gew. löst chlors. Kali ohne Färbung. MILLON. Ueberschüssige conc. Salpetersäure, mit chlors. Alkalien zur Trockne erhitzt, entwickelt ein Gemenge von 6 M. Chlorgas auf 13 M. Sauerstoffgas und läßt 3 At. salpeters. Salz auf 1 At. überchlorsaures. $8K.O.ClO^5 + 6H.O.NO^5 = 6K.O.NO^5 + 2K.O.ClO^7 + 6Cl + 13O + 3H^2O$. PENNY (*Ann. Pharm.* 37, 203). Chlor und Sauerstoff sind Zersetzungsproducte der bei der Zersetzungstemperatur nicht beständigen chlorigen Säure. MILLON. — Enthält die Salpetersäure salpetrige Säure, so färbt sie sich auf Zusatz von chlors. Kali gelb, durch Bildung von chloriger Säure; dieselbe Färbung und Bildung von chloriger Säure bewirken in der Salpetersäure vorhandene Salzsäure, dem chlors. Kali beigemengtes Chlormetall, arsenige Säure, viele Metalle, organische Verbindungen, überhaupt alle Stoffe, welche salpetrige Säure erzeugen. Indem die erzeugte salpetrige Säure zur Bildung von chloriger Säure verbraucht wird, verlangsamt chlors. Kali, welches man zu der Mischung der Metalle mit Salpetersäure hinzufügt, bei vielen Metallen die Einwirkung der Salpetersäure. MILLON. Vergl. I, 2, 362, auch MILLON (*J. Pharm.* 29, 184). Ueberschüssige salpetrige Säure erzeugt Salzsäure. TOUSSAINT (*Ann. Pharm.* 137, 114). — Chlors. Kali, zu 2 At. mit 9 At. krystallisirter Oxalsäure gemischt, entwickelt beim Erwärmen auf 70° $^5/_6$ seines Chlorgehalts als Unterchlorsäure, zugleich mit Kohlensäure; $^1/_6$ des Chlors bleibt als Chlorkalium. CALVERT u. DAVIES (*Chem. Soc. Qu. J.* 11, 193; *J. B.* 1858, 101). — Auch Phosphorsäure, Arsensäure, Citronsäure und Weinsäure zersetzen in der Hitze die chlors. Salze, arsenige Säure, Essigsäure und Benzoesäure wirken nicht zersetzend. CHENEVIX. — Ihre kochende wässrige Lösung oxydirt Eisenoxydul zu Oxyd. STELLING (*Anal. Zeitschr.* 6, 32), sie oxydirt Zinnchlorür nicht. — Die Lösung der chlors. Salze in nicht zu viel Wasser mit Lackmustinctur, dann mit Vitriolöl kalt versetzt, zerstört die Farbe, VOGEL jun., ihre mit Schwefelsäure versetzte wässrige Lösung entfärbt in der Wärme die Indiglösung. ORFILA. Wenig schweflige Säure zu dem Gemisch von wässrigem chlors. Salz und Indiglösung gefügt, bewirkt schon in der Kälte Entfärbung. FRAMBERT (*J. Pharm.* [3] 32, 396; *J. B.* 1857, 578).

Alle chlors. Salze sind in Wasser löslich, das Kalisalz am schwierigsten, die meisten so leicht, daß sie an der Luft zerfließen. Ihre wäßrige

Lösung fällt kein schweres Metallsalz, namentlich nicht die Silbersalze. Hierdurch erkennt man die Abwesenheit von Chlormetallen und unterscheidet die chlors. von den broms. und jods. Salzen. — Ihre wässrige Lösung zerstört nicht die Pflanzenfarben, außer bei Gegenwart freier Säure. — Auch in Weingeist lösen sich mehrere chlors. Salze.

E. *Chlorochlorsäure.* $Cl^6O^{13} = Cl^2O^3,2Cl^2O^5$. — Leitet man das aus einem Gemenge von chlors. Kali und Salzsäure sich entwickelnde Gas durch eine Reihe Uförmiger Röhren, deren erste auf 0°, die zweite und dritte auf —18° abgekühlt sind, so verdichtet sich in der ersten Salzsäure, in der zweiten und dritten Chlorochlorsäure als rothe Flüssigkeit, es entweicht aus der Mündung des Apparats Chlorgas. — Rothe Flüssigkeit, welche bei 32° ins Sieden kommt, bei 70° verpufft. Wird durch Kalilauge mit derselben Langsamkeit wie Unterchlorsäure in chlors. und chlorigs. Salz verwandelt, und zwar entstehen auf 1 At. chlorigs. 2 At. chlors. Salz. MILLON. $Cl^6O^{13} + 6K.O.H = 4K.O.ClO^2 + 2K.O.ClO + 3H^2O$. Diese Zersetzung wird schon durch Wasser bewirkt. COHN. — Die gasförmige Säure sowohl, wie die wässrige erleidet im Sonnenlichte dieselbe Zersetzung, wie die chlorige Säure. MILLON.

Das bei sehr behutsamem Erwärmen von 1 Th. chlors. Kali mit 2 Th. Salzsäure und 2 Th. Wasser (oder auch mit stärkerer Salzsäure, SOUBEIRAN) entweichende Gas, durch Schütteln mit Quecksilber vom beigemengten Chlorgase befreit, aber nach SOUBEIRAN dadurch allmählich vollständig zersetzbar, ist DAVY's *Euchlorin*, SOUBEIRAN's *Chloroxydul.* — Es ist lebhafter gelb als Chlorgas, entfärbt Lackmus, explodirt beim Erwärmen, oft schon bei Handwärme, unter Lichtentwicklung und Zerspringen der Gefäße, wobei 1 Maß Euchlorin in 1 Maß Chlorgas und 1/2 Maß Sauerstoff zerfällt. DAVY hielt anfangs dieses Gas für eigenthümlich, später für ein Gemenge von Chlor und Unterchlorsäure; Er fand, daß es an Wasser Unterchlorsäure abgiebt, während Chlorgas bleibt. SOUBEIRAN zog aus seinen Versuchen denselben Schluß. Schüttelt man Euchloringas mit Wasser, wobei Chlor zurückbleibt, so entwickelt das gesättigte Wasser beim Erwärmen ein in etwa gleiche Maße Chlor und Sauerstoff zerlegbares Gas. Schüttelt man mit Euchlorin gesättigtes Wasser mit Quecksilberchlorür, so entzieht dieses das freie Chlor unter Bildung von Quecksilberchlorid, das gelöst bleibende und durch Erwärmen auszutreibende Gas liefert wie Unterchlorsäure beim Verpuffen 1 M. Chlor auf 2 M. Sauerstoff. Hiernach und nach MILLON's Versuchen ist wohl anzunehmen, daß beim Erwärmen von chlors. Kali und Salzsäure kein eigenthümliches Oxyd des Chlors, sondern ein Gemenge von Chlor und Chlorochlorsäure erhalten wird, welche letztere dann bei ihrer Zersetzung Unterchlorsäure bildet.

F. *Ueberchlorsäure.* $H.O.ClO^3$.

Oxydirte Chlorsäure. — Das Anhydrid, Cl^2O^7, ist nicht bekannt.

Bildung. 1. Beim Einwirken des elektrischen Stroms auf wässrige Salzsäure oder wässriges Chlor, RICHE, und als Kalisalz beim Einwirken des Stromes auf wässriges oder mit Schwefelsäure versetztes Chlorkalium, auch auf wässriges trichlormethylschwefligs. Kali (IV, 280). KOLBE (*Ann. Pharm.* 64, 236; *J. B.* 1847 u. 1848, 328). — 2. In gleicher Weise aus wässriger Unterchlorsäure, STADION (I, 2, 367); aus dieser, aus chloriger Säure und Chlorochlorsäure auch bei der Zersetzung im Lichte. MILLON. — 3. Bei der Destillation von wässriger Chlorsäure, SERULLAS, oder bei längerem Stehen ihrer wässrigen Lösung neben Vitriolöl. MILLON. — 4. Bei der Zersetzung von chlors. Salzen, namentlich von chlors. Kali, durch Elektrolyse, durch Vitriolöl, STADION, durch Salpetersäure, PENNY, oder durch Erhitzen. SERULLAS (I, 2, 370).

Darstellung. Man erhitzt aus 1 Kilogr. Flußspath bereitete wässrige Kieselfluorwasserstoffsäure mit 600 Gr. chlors. Kali, decantirt nach dem Erkalten die klare Flüssigkeit, engt sie durch Kochen ein, entfernt das wieder abgeschiedene Kieselfluorkalium und wiederholt dieses, bis sich dichte weiße Dämpfe von Ueberchlorsäure zeigen. Der Rest der Flüssigkeit wird destillirt, das Destillat mit Hülfe von überchlors. Silberoxyd von Salzsäure, durch überchlors. Baryt von Schwefelsäure befreit und rectificirt. Die so erhaltene Flüssigkeit ist wässrige Ueberchlorsäure (I, 2, 375).

Wird dieselbe mit ihrem vierfachen Maß Vitriolöl in einer Retorte auf 110° erhitzt, so giebt sie weiße, leicht verdichtbare Dämpfe von Ueberchlorsäurehydrat aus, welche sich als gelbe Flüssigkeit ansammeln, und denen bei bis auf 200° steigender Temperatur dicke Oeltropfen wässriger Säure folgen. Beide Destillate vereinigen sich beim Zusammentreffen zu Ueberchlorsäurekrystallen, welche man von reichlich mit übergerissener Schwefelsäure durch Rectificiren befreit. Auch hierbei treten ähnliche Erscheinungen ein, es wird gegen 110° Ueberchlorsäurehydrat erhalten, welches sich mit der gegen 200° nachfolgenden wässrigen Säure, oder mit zugesetztem Wasser zu Unterchlorsäurekrystallen vereinigt. ROSCOE.

Schon SERULLAS erhielt durch Destillation von wässriger Ueberchlorsäure mit 4 bis 5 Maß Vitriolöl Ueberchlorsäurekrystalle, nicht aber das Ueberchlorsäurehydrat; ebenso WEPPEN (*Ann. Pharm.* 29, 318) durch Destillation von 1 Th. überchlors. Kali mit 4 Th. Vitriolöl. Nach letzterer Weise, aber unter Zusatz von Wasser stellen STADION und NATIVELLE (*J. Pharm.* 28, 498; *J. pr. Chem.* 26, 405) wässrige Ueberchlorsäure dar. O. HENRY (*J. Pharm.* 25, 268; *Ann. Pharm.* 31, 345) gewinnt diese durch Zerlegung von überchlors. Baryt mit verdünnter Schwefelsäure.

Ueberchlorsäurehydrat. $H.O.ClO^3$. — Wird auch durch Destillation von 1 Th. überchlors. Kali mit 4 Th. Schwefelsäurehydrat erhalten. Man erhitzt, so lange das Uebergehende noch in der Vorlage erstarrt, schmilzt und rectificirt die erhaltenen Krystalle, wobei man bis auf 110° so lange erhitzt, wie eine bewegliche Flüssigkeit übergeht, und aufhört, wenn sich im Halse der Retorte Krystalle zu bilden beginnen. — Farblose, oder bei weniger vorsichtigem Rectificiren gelb bis bräunlich gefärbte, bewegliche, stark rauchende Flüssigkeit von 1,782 spec. Gew. bei 15°,5, welche auf der Haut schmerzhafte und gefährliche Wunden erzeugt. — Färbt sich beim Aufbewahren selbst im Dunkeln und zersetzt sich nach 1 bis 2 Wochen plötzlich unter Explosion. Nicht ohne Zersetzung destillirbar: wird bei 72° dunkler, bei 92° entweichen dicke weiße Dämpfe, gelbes, wie Unterchlorsäure riechendes Gas, auch destilliren wenige Tropfen einer dunklen, wie Brom aussehenden Flüssigkeit mit 94,77 Proc. Ueberchlorsäurehydrat, bei weiterem Erhitzen trat heftige, die Vorlage zerschmetternde Explosion ein, die rückständige farblose Flüssigkeit erstarrte beim Erkalten zu weißen Krystallen mit 87,76 Proc. Ueberchlorsäurehydrat. — Ein Tropfen Ueberchlorsäurehydrat explodirt mit Holzkohle fast so heftig, wie Chlorstickstoff; er explodirt unter Feuererscheinung mit Papier und Holz, auch einmal unter Zerschmetterung des Tiegels mit absolutem Weingeist, während in anderen Fällen sich beide unter Erwärmen und Bildung von Aethyläther ruhig mischten. Auch mit wasserfreiem Aether explodirt die Säure heftig; Ueberchlorsäureäther (*Suppl.* 248) wird weder durch Aether, noch durch Weingeist erzeugt. ROSCOE (*Ann. Pharm.* 124, 124).

H	1	0,99
Cl	35,5	35,32
4 O	64	63,69
$H.O.ClO^3$	100,5	100,00

100 Th. Säure lieferten 137,76 Th. Kalisalz und neutralisirten 76,49 Th. Baryt (Rechn. für $H.O.ClO^3$ = 137,91 Th. $K.O.ClO^3$ und 76,12 Th. BaO). Roscoe.

Ueberchlorsäure - Krystalle. Monohydrat der Ueberchlorsäure. Roscoe. $H.O.ClO^3,H^2O$. — Ueberchlorsäurehydrat gesteht beim Vermischen mit der richtigen Menge Wasser zu gelblichen Krystallen, welche im Sonnenlichte rasch farblos werden. Roscoe. — Mehrere Zoll lange Nadeln, welche bei 50° (45°. Serullas) schmelzen, im flüssigen Zustande 1,811 spec. Gew. bei 50° zeigen, zwischen 49°,5 und 50° wieder erstarren und sich dabei stark zusammenziehen. — Beginnt beim Erwärmen auf 110° sich zu zersetzen, bräunt sich und läßt zunächst Ueberchlorsäurehydrat übergehen, dem bei 203° wässrige Ueberchlorsäure folgt. — Löst sich unter starkem Erhitzen in Wasser; die geschmolzene Säure entzündet Holz und Papier. Roscoe.

			Roscoe.	
$H.O.ClO^3$	100,5	84,81	84,55	84,89
H^2O	18	15,18		
$H.O.ClO^3,H^2O$	118,5	100,00		

Wässrige Ueberchlorsäure. — Der farblose und durchsichtige Dampf des Ueberchlorsäurehydrats bildet an feuchter Luft dicke weiße Nebel; das flüssige Hydrat zieht begierig Wasser an, zischt beim Eintropfen in Wasser und erhitzt sich. Auch die Ueberchlorsäurekrystalle lösen sich unter starkem Erhitzen in Wasser. — Verdünnte wässrige Ueberchlorsäure läßt beim Destilliren anfangs reines, dann säurehaltiges Wasser übergehen, bis bei 203° wässrige Ueberchlorsäure mit 71,6 bis 72,2 Proc. Ueberchlorsäurehydrat als dickes Oel folgt. Dieselbe Zusammensetzung und den gleichen Siedpunct hat die beim Erhitzen von Ueberchlorsäurekrystallen bis auf 203° bleibende wässrige Säure. Der Säuregehalt entspricht nahezu der Formel $H.O.ClO^3,2H^2O$ (Rechn. = 73,63 Proc. $H.O.ClO^3$), aber auch hier, wie bei anderen wässrigen Säuren sind Zusammensetzung und Siedpunct vom Luftdruck abhängig. Roscoe. — Auch die conc. wässrige Säure zieht an der Luft noch Wasser an. Serullas.

Die möglichst conc. wässrige Säure zeigt 1,65 spec. Gew., ist farblos, raucht etwas an der Luft und kocht bei 200°. Serullas. Sie ist ölig wie Vitriolöl und zeigt 1,72 bis 1,82 spec. Gew. Nativelle. — Die Säure ist geruchlos, schmeckt stark und angenehm sauer, röthet Lackmus, ohne es zu bleichen, und wird weder durch Sonnenlicht, noch durch Schwefelwasserstoff, schweflige Säure oder Salzsäure zersetzt. Stadion. Sie wird durch Jod (und Brom) um so leichter zersetzt, je conc. sie ist, beim Erwärmen und Anwendung schwefelsäurehaltiger Ueberchlorsäure entsteht endlich Jodsäure (*Pogg.* 138, 406), oder (nach *J. pr. Chem.* 90, 190) Ueberjodsäure (und Ueberbromsäure). Kämmerer. Die wässrige Säure zersetzt sich nicht beim Erhitzen mit salpetriger Säure, Toussaint (*Ann. Pharm.* 137, 114), oder Salzsäure. Mit der conc. Säure getränktes Papier entzündet sich nicht von selbst, zeigt aber beim Berühren mit einer glühenden Kohle Funkensprühen und Verknistern. Papier, in den Dampf der kochenden Säure gehalten, entzündet sich lebhaft. Serullas. — Die conc. wässrige Säure bildet beim Destilliren mit Weingeist Aethyläther und Weinöl. Weppen. S. IV, 568.

Mit Salzbasen. Ueberchlorsaure Salze, Perchlorate. — Die Ueberchlorsäure ist eine starke *einbasische* Säure, welche neutrale Salze, $M.O.ClO^7$, mit Bleioxyd auch basische Salze bildet. Doppelsalze oder (andere) basische Salze werden nicht erhalten. P. GROTH. — Nach KÄMMERER ist ROSCOE's wässrige Säure mit 71,6 bis 72,2 Proc. Ueberchlorsäurehydrat *Orthohyperchlorsäure*, $H^5O^5.ClO^7$, der 5-basischen Orthohyperjodsäure entsprechend. — Die Salze werden theils durch Zusammenbringen von Säure und Basis erhalten, theils, wie das Zinkoxyd- und Eisenoxydulsalz, durch Auflösen der Metalle in der wässrigen Säure, das überchlors. Kali aus dem chlors. Kali (I, 2, 370). Aus dem Kalisalz lassen sich durch Fällung mit Kieselfluormetallen, aus dem Barytsalz durch Fällung mit schwefels. Salzen andere überchlors. Salze erhalten. — Die überchlors. Salze zersetzen sich erst bei einer stärkeren Hitze als die chlors. (das Rubidiumsalz schon in schwächster Glühhitze vollständig), entweder in Sauerstoffgas (dem Spuren Chlor beigemengt sind, STAS) und Chlormetall, oder in Sauerstoff, Chlor und Metalloxyd. Das Kalisalz verwandelt sich nach MILLON vor seiner völligen Zersetzung in chlors. Salz, nach MARIGNAC (*Bibl. univ.* 1843; *Berzel. J. B.* 24, 192) entsteht kein Zwischenproduct. Sie verpuffen heftig auf glühenden Kohlen, STADION; auch detonirt das überchlors. Kali stark beim Zusammenreiben mit Schwefel und Kohle im eisernen Mörser oder beim Schmelzen mit brennbaren Körpern. H. ROSE. Sie werden durch Vitriolöl unter 100° nicht zersetzt, durch rauchende Salzsäure auch nicht beim Kochen, und geben daher mit beiden Säuren nicht die gelbe Färbung der chlors. Salze. STADION, SERULLAS; aber behandelt man überchlors. Kali bei einer dem Siedpuncte des Vitriolöls nahen Temperatur mit dem 40-fachen Gewicht Schwefelsäure, so wird die Ueberchlorsäure völlig in Sauerstoff und Chlor zersetzt, nur daß die Schwefelsäure gelb gefärbt bleibt. MILLON. Durch Kochen mit conc. Salpetersäure wird das überchlors. Kali etwas zersetzt. H. ROSE. Die überchlors. Salze sind isomorph mit den übermangans. Salzen. S. diese. — Alle überchlors. Salze lösen sich in Wasser, aber das Kalisalz erst in 58, das Rubidiumsalz erst in 92 Th. von 21°, LOUGUININE, daher fällt wässrige Ueberchlorsäure aus Kalisalzen, sogar aus Weinsteinlösung noch etwas überchlors. Kali. SERULLAS. Die anderen überchlors. Salze, mit Ausnahme des Ammoniaksalzes, sind zerfließlich. Ihre wässrige Lösung fällt kein schweres Metallsalz. STADION. Die zerfließlichen Salze lösen sich auch in Weingeist, das Kalisalz löst sich kaum, und gar nicht in absolutem Weingeist, wenn dieser Spuren essigs. Kali hält. ROSCOE.

G. *Chlorhyperchlorsäure. Chlorige Ueberchlorsäure.* $Cl^6O^{17} = Cl^2O^3.2ClO^7$. — Setzt man eine mit möglichst trocknem Chlorigsäuregase gefüllte Zweiliterflasche unter Wasser von nicht mehr als 20° dem Sonnenlichte aus, so bilden sich an den Wandungen braunrothe Tropfen dieser Verbindung. Derselbe Körper scheint aus Unterchlorsäure und Chlorochlorsäure zu entstehen, wie die folgende Erscheinung, welche den drei Säuren gemeinsam ist, wahrscheinlich macht. Läßt man in einen geräumigen, mit gesättigt feuchter Luft erfüllten Ballon einige Gramm wässriger chloriger Säure fallen, welche nicht mehr als ihr Maß Chlorigsäuregas enthält, so erscheinen dichte weiße Nebel, welche etwa 1/2 Stunde andauern.

Die Chlorhyperchlorsäure bildet eine rothe Flüssigkeit von höherem Siedpuncte als Unterchlorsäure und Chlorochlorsäure, welche sich in der Hitze ohne Explosion zersetzt. Sie wird in einer Kältemischung nicht fest. Verbreitet an feuchter Luft Dämpfe, welche bei einigen Tropfen Säure ein

ganzes Zimmer erfüllen. Verwandelt sich selbst im Dunkeln in einigen Tagen in Ueberchlorsäure. Bildet mit Kalilauge auf 2 At. überchlors. ein Atom chlorigs. Salz. Zersetzt sich bei längerer Berührung mit Talg unter Bildung einer schwarzen, sehr explosiven Materie. MILLON.

Chlor und Wasserstoff.

Salzsäure. HCl.

Hydrochlor, Hydrochlorsäure, Chlorwasserstoff oder *Chlorwasserstoffsäure.* — Findet sich als Gas in den Dämpfen der Vulkane, als wässrige Salzsäure in vulkanischen Quellen und Bächen. — Die Labdrüsen sondern freie Salzsäure ab, daher der Magensaft der Säugethiere solche enthält, beim Hunde im Mittel gegen 3 Proc. In den Speicheldrüsen von *Dolium galea* neben freier Schwefelsäure (I, 2, 197) zu 0,4 Proc. BÖDEKER u. TROSCHEL.

Bildung. 1. Ein Gemenge aus gleichen Maßen Chlor- und Wasserstoffgas, dem Sonnenlichte ausgesetzt, verwandelt sich augenblicklich unter Feuererscheinung und Verpuffung ohne Volumveränderung in Salzsäuregas; schwächeres Licht, wie Tageslicht, bewirkt langsame Vereinigung, im Dunkeln bleiben beide Gase unvereinigt. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Ein Gemenge von Chlor und Wasserstoff dient zur Messung der chemischen Wirkung der Lichtstrahlen, die Menge der sich bildenden Salzsäure, wenn diese sofort zur Absorption gebracht wird, ist dem Product aus der Wirkungszeit und der Intensität des Lichts proportional. BUNSEN u. ROSCOE (*Phil. Mag.* [4] 11, 482; *J. B.* 1856, 185; ferner *Pogg.* 100, 43; 100, 481; 101, 235; *J. B.* 1857, 37). S. auch DRAPER (*Phil. Mag.* 23, 388; *Berzel. J. B.* 24, 57; ausführl. *Phil. Mag.* 25, 1; *Berzel. J. B.* 25, 68). — BISCHOF (*Kastn. Arch.* 1, 443 u. in s. *Lehrb.* 1, 93) und GMELIN beobachteten zuweilen auch im Sonnenlichte keine rasche Vereinigung, andere [GMELIN, SILLIMAN (*Sill. am. J.* 3, 343; *N. Tr.* 7, 2, 161), LIEBIG (*Pogg.* 24, 181)] Explosion ohne Mitwirkung des Sonnenlichts. Ein Gemenge von 1 Maß H auf 1½ Maß Cl explodirt schon im Tageslichte, ein Gemenge nach gleichen Maßen nur im Sonnenlicht. DÖBEREINER (*Pogg.* 25, 189). — Die Verbindung durch das Sonnenlicht erfolgt unter dunkelblauem Glase ohne Explosion in einer Minute, unter rothem Glase nicht oder sehr langsam. SEEBECK. An einem heiteren Sommertage erfolgte bei BISCHOF die Verpuffung auch hinter blauem Glase. Ein Gemenge von 1 M. H auf 1½ bis 2 M. Cl verpufft schon in dem durch Wolken gedämpften Sonnenlichte, in grünen Arzneigläsern und in den rothen Strahlen des Morgenlichts; ein Gemenge von gleichen Maßen verpufft nur im vollen Sonnenlichte in farblosen, violetten oder blauen Gläsern; in grünen oder rothen Gläsern dem Sonnenlichte oder in farblosen dem Tageslichte dargeboten, verbindet es sich langsam; in pomeranzengelben Gläsern im Sonnenlichte gar nicht. SUCCOW (*Pogg.* 32, 387). Ein Lichtstrahl, welcher durch ein Gemenge von Chlor und Wasserstoff gegangen ist, übt zum zweiten Male keine zersetzende Wirkung aus. DRAPER. Das Licht des indianischen Weißfeuers bewirkt nach SEEBECK Verpuffung, ebenso nach DRUMMOND (*Pogg.* 9, 171) das Licht des im Knallgasgebläse glühenden Kalks, nach BISCHOF weder das Licht des Weißfeuers, noch des im Sauerstoff verbrennenden Phosphors. BRANDE (*Ann. Chim. Phys.* 19, 205) bewirkte die Verbindung, oft unter Explosion, durch das lebhafte Licht der die Kette der Volta'schen Säule schließenden Kohle. — Das glänzende blaue Licht, welches sich bei der Verbrennung von Schwefelkohlenstoff in Stickoxyd entwickelt, bewirkt die Verpuffung. A. W. HOFMANN (*Moderne Chemie*, 4. Aufl., 55). Auch durch Magnesiumlicht wird Chlorknallgas entzündet. LALLEMANT (*Bull. soc. chim.* [2] 3, 178; *J. B.* 1865, 96), SCHRÖTTER (*Wien. akad. Anz.* 1865, 77; *J. B.* 1865, 96). — Auch wenn man einen bis zu 150° erhitzten Ziegelstein oder einen flammenden Körper in das Chlorknallgas bringt, wenn man dasselbe durch ein glühendes Rohr leitet oder den elektrischen Funken hindurchschlagen läßt (vergl. unten), erfolgt die Vereinigung unter heftiger Explosion. GAY-LUSSAC

u. THÉNARD. Die Verpuffung durch den elektrischen Funken zeigt sich noch bei 24-facher Verdünnung als ein blitzähnliches Leuchten, auch 1 Maß Chlorknallgas mit 18 Maß Sauerstoff gemischt, bleibt dadurch noch entzündlich. H. DAVY. BLUNDELL's Angabe, daß Platinschwamm die Verbindung einleite, widersprechen DÖBEREINER u. FARADAY.

2. Das Chlor zersetzt vermöge seiner großen Affinität zum Wasserstoff alle Wasserstoffverbindungen, mit Ausnahme der Flußsäure. — Das Wasser wird nicht im Dunkeln zersetzt, langsam im zerstreuten Lichte, schneller in der Glühhitze, indem man Chlor mit Wasserdampf durch ein glühendes Rohr leitet, wobei sich Sauerstoff entwickelt. Ist neben Chlor und Wasser noch ein oxydirbarer Körper vorhanden, wie Bor, Phosphor, Schwefel, Selen, Jod, phosphorige Säure, schweflige Säure oder eine oxydirbare Kohlenstoffverbindung, so erfolgt unter Oxydation derselben die Zersetzung des Wassers und Bildung von Salzsäure sehr leicht. — Das Chlor verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Wasserstoff des Phosphor- und Arsenwasserstoffs, des Schwefelwasserstoffs, Jodwasserstoffs und des Ammoniaks. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Es scheidet aus vielen organischen Verbindungen einen Theil des Wasserstoffs als Salzsäure, wobei meist ein dem ausgetretenen Chlor gleiches Maß Chlor in die organische Verbindung, ein Chlorsubstitutionsproduct bildend, eintritt. — Es zersetzt bei Rothglühhitze die organischen Verbindungen unter Bildung von Salzsäure, welche allen Wasserstoff enthält, und von Kohlensäure oder Kohlenoxyd, welche allen Sauerstoff der organischen Substanz halten. AL. MITSCHERLICH (*Pogg.* 130, 536; *J. B.* 1867, 855).

3. Durch Einwirkung von Wasserstoff auf viele Chlorverbindungen erfolgt Bildung von Salzsäure bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur, namentlich beim Erhitzen von Chlorphosphor im Wasserstoffstrom, bei der Reduction von Chlormetallen (s. diese) durch Wasserstoff. — 4. Durch gegenseitige Einwirkung von Wasserstoffverbindungen und Chlorverbindungen. Wasser zersetzt unter Bildung von Salzsäure die Chlorverbindungen der Metalloïde und mancher Metalle, Phosphorwasserstoff zersetzt den Chlorphosphor und mehrere Chlormetalle (I, 2, 146), so wirken auch Schwefelwasserstoff und Jodwasserstoff (I, 2, 308); wasserstoffhaltige organische Verbindungen erzeugen mit Chlorphosphor, Chlorschwefel und anderen Chlorverbindungen Salzsäure; chlorhaltige organische Verbindungen bilden Salzsäure, wenn sie mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure erhitzt werden.

Darstellung. Man erwärmt 1 At. Kochsalz in einem Gasentwicklungsapparate mit 1 At. Vitriolöl, welches vorher mit $^1/_3$ seines Gewichts Wasser verdünnt und wieder erkältet worden, und fängt das durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknete Gas über Quecksilber auf. Bei dieser Verdünnung des Vitriolöls entwickelt sich in der Kälte kaum Gas, beim Erwärmen eine reichliche Menge, doch geht ein Theil desselben erst beim Sieden der Masse als heißer Salzsäuredampf über. Mit $^1/_6$ bis $^1/_4$ Wasser verdünntes Vitriolöl entwickelt schon in der Kälte Gas, schäumt beim Erwärmen wenig und läßt das Salzsäuregas meist frei von Wasserdampf entweichen. Unverdünntes Vitriolöl wirkt zu heftig, auch steigt die sehr zähe Masse beim Erwärmen leicht über. Dichtes Steinsalz in groben Stücken wird weniger stürmisch zersetzt. — Bei 2 At. Kochsalz auf 1 At. Vitriolöl wird auch bei starkem Erhitzen nicht alle Salzsäure entwickelt, der Rückstand ist ein Gemenge von saurem schwefels. Natron und Kochsalz, bei 4 At. Kochsalz auf 3 At. Vitriolöl erhält man nur etwa $^2/_3$ der Salzsäure; erst bei obigem Verhältniß (100 Th. NaCl auf 170 Th. Vitriolöl) erfolgt die Zersetzung vollständig bei geringer Hitze, auch läßt sich der nach dem Erkalten halbflüssige Rückstand leicht ausleeren. Vergl. GEIGER (*N. Tr.* 3, 1, 462; 4, 2, 462), WITTSTEIN (*Repert.* 63, 225), GREGORY (*Ann. Pharm.* 41, 375).

Eigenschaften. Farbloses Gas, welches durch gleichzeitige Anwendung von Kälte und Druck leicht tropfbarflüssig erhalten wird, aber selbst bei —110° nicht erstarrt. FARADAY. Die tropfbare Salzsäure bricht das Licht schwächer als Wasser, stärker als tropfbare Kohlensäure. NIEMANN (*Br. Arch.* 36, 185; *Ann. Pharm.* 1, 32). Spec. Gew. = 1,27. Spannung bei

0°	—4°	—20°,5	—30°	—36°	—41°	—47°,5	—55°	—60°,5	—64°	—69°
26,2	23,08	13,88	10,66	8,53	7,4	5,83	4,26	3,37	2,9	2,28

Atmosphären. FARADAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 15, 268). Nach DAVY u. FARADAY's früheren Angaben bei —4° = 25, bei —16° = 20, nach NIEMANN bei 0° = 33, bei +12°,5 = 40 Atmosphären. — Spec. Gew. des Gases 1,23 DALTON, 1,278 BIOT u. GAY-LUSSAC, 1,2555 BUFF, 1,2844 THOMSON. Raucht an feuchter Luft, riecht sauer und erstickend; nicht athembar und nicht brennbar; löscht ein brennendes Licht aus, doch zeigt die Flamme vor dem Verlöschen einen grünen Saum. — Röthet im völlig trocknen Zustande Lackmuspapier nicht sogleich und verkohlt es nach einigem Liegen G. WILSON (*Rep. chim. appl.* 1, 465; *J. B.* 1859, 34). Trocknes Lackmusextract wird in der tropfbaren Salzsäure tiefroth, ohne sich viel zu lösen und färbt die Säure blaß purpur- bis schwarzblau. GORE.

				Maß.	Spec. Gew.
H	1	2,74	Wasserstoffgas	1	0,0691
Cl	35,457	97,26	Chlorgas	1	2,4501
HCl	36,457	100,00	Salzsäuregas	2	2,5192
				1	1,2596

Zersetzungen. 1. Durch fortgesetztes Hindurchschlagen elektrischer Funken kann man höchstens $^{1}/_{35}$ des Gases in Chlor und Wasserstoff zerlegen. W. HENRY. Denn umgekehrt bewirkt der elektrische Funken wieder die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff (I, 2, 377). — Auch der Inductionsfunkenstrom bewirkt erst nach sehr langer Zeit (nur anfangs, DEVILLE) eine kaum bemerkbare Volumverminderung des über Quecksilber abgesperrten Gases und Bildung von Quecksilberchlorür. Eine rasche Zersetzung unter Bildung von Eisenchlorür bewirken die elektrische glühende Eisenspirale und der vom Eisen überströmende Flammenbogen; auch hier bleibt eine Spur Salzsäure unzersetzt. H. BUFF u. A. W. HOFMANN (*Ann. Pharm.* 113, 149; *J. B.* 1860, 28). — Bei 1500° zerfällt Salzsäuregas zum kleinen Theil in Chlor und Wasserstoff, welche sich unter gewöhnlichen Umständen beim Erkalten wieder vereinigen. Wird dagegen das Gas in Deville's Apparat (ein Porzellanrohr auf 1500° erhitzt, darin ein Silberrohr, durch fließendes Wasser auf 10° erkältet, der Zwischenraum beider mit Salzsäuregas erfüllt) in Gegenwart von Silber oder Silberamalgam rasch abgekühlt, so zeigt sich der Gehalt an freiem Chlor durch Bildung von Chlorsilber oder Quecksilberchlorür, auch werden einige Cubicc. Wasserstoff erhalten. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Compt. rend.* 60, 317; *Ann. Pharm.* 135, 94; *J. B.* 1865, 61).

2. Bei der Elektrolyse gesättigter wässriger Salzsäure werden genau gleiche Maße Wasserstoff und Chlor erhalten, ohne daß Sauerstoff, Wasserstoffhyperoxyd oder eine flüchtige Oxydationsstufe des Chlors auftreten. ROSCOE. Conc. Salzsäure und ihr Gemisch mit höchstens 8 Maß Wasser giebt ein sauerstofffreies Gasgemenge, bei 9 Maß Wasser auf 1 Maß conc. Salzsäure entwickelt sich neben dem Chlor auch etwas Sauerstoff, größere Verdünnung (nach MATTEUCI auch größere Intensität des Stroms) vermehrt die Menge des Sauerstoffs. FARADAY. Nach A. RICHE (*Compt. rend.* 46, 348) wird auch Ueberchlorsäure gebildet. — 3. Wässrige Salzsäure, in einer verschlossenen Flasche anhaltend dem Sonnenlichte ausgesetzt, erzeugt freies Chlor, durch Blattgold schon nach einigen Stunden nachweisbar. N. W. FISCHER (*J. pr. Chem.* 48, 70; *J. B.* 1849, 254).

4. Salzsäuregas, mit 1/4 Maß Sauerstoff gemengt, bildet durch Elektrisiren Wasser und Chlor; auch Platinschwamm, in diesem Gemenge allmählich erwärmt, fängt bei 121° an, Wasser zu bilden und Chlor abzuscheiden. W. HENRY. — Mit Luft durch ein glühendes Rohr geleitetes Salzsäuregas bildet Chlor und Wasser. OXLAND (I, 2, 347). Ertheilt der nicht leuchtenden Bunsen'schen Gasflamme eine rasch vorübergehende, sehr schwach grünlichblaue Saumfarbe und wird dabei unter Auftreten von Chlor zersetzt. MERZ (*J. pr. Chem.* 80, 495; *J. B.* 1860, 608). — 5. Erhitzt man conc. wässrige Salzsäure mit amorphem Phosphor einige Stunden auf 200°, so entweicht beim Oeffnen des Rohrs viel Phosphorwasserstoff. Wahrscheinlich so: $2P + 3HCl = PH^3 + PCl^3$; und $PCl^3 + 3H^2O = 3HCl + H^2.O^2.PHO$. OPPENHEIM (*Bull. soc. chim.* [2] 1, 163; *J. B.* 1864, 139). — 6. Salzsäure und schweflige Säure zersetzen sich nicht in wässriger Lösung; als trockne Gase über Quecksilber bilden sie Wasser, Chlor und Schwefel. DUMAS (*Traité de Chim.* 1, 146). — Wasserfreie Schwefelsäure verschluckt sehr viel Salzsäuregas und wird zur wasserhellen Flüssigkeit, AIMÉ (*J. Pharm.* 21, 88; *J. pr. Chem.* 6, 79), WILLIAMSON's Chlorwasserstoffschwefelsäure. S. unten. — 7. Jodsäure bildet mit gasförmiger oder wässriger Salzsäure Dreifach-Chlorjod. — 8. 2 Maß Salzsäuregas zersetzen sich mit 1 Maß Unterchlorigsäuregas unter Wärmeentwicklung in 1 M. Wasserdampf und 2 M. Chlor. Ebenso wirkt Salzsäure auf wässrige unterchlorige Säure. BALARD. — Mit Salzsäure vermischtes Bromwasser entfärbt Indiglösung rascher, aber nicht reichlicher als salzsäurefreies. SCHÖNBEIN. — 9. Mit Metallhyperoxyden und einigen Metallsäuren, wie Manganhyperoxyd, Bleihyperoxyd, Chromsäure u. a. bildet Salzsäure Chlormetall und Chlor. Einwirkung auf Wasserstoffhyperoxyd (I, 2, 60), auf Bariumhyperoxyd s. bei diesem, auf Bor s. Chlorbor, auf Metalle und Metalloxyde s. Chlormetalle. — Uebermangansäure oder mit Schwefelsäure vermischtes Manganhyperoxyd können auch unterchlorige Säure erzeugen (I, 2, 354). — Bildet mit Weingeist Chloräthyl. Zerlegt Essigsäureanhydrid unter Bildung von Chloracetyl und Essigsäurehydrat. GAL (*Compt. rend.* 54, 1227; *J. pr. Chem.* 88, 438).

Die durch Druck in den tropfbar flüssigen Zustand versetzte Salzsäure mischt sich mit flüssiger Kohlensäure und mit flüssigem Schwefelwasserstoff. Verdichtet man Salzsäuregas in Gegenwart von Metallen, Oxyden oder Salzen, welche Körper dabei zunächst mit dem Gase und hierauf mit der flüssigen Säure in Berührung kommen, so lösen oder verändern sich nur wenige derselben, selbst bei mehrtägigem Verweilen unter der flüssigen Säure. Holzkohle, Borsäureglas, Phosphor, Schwefel, Selen bleiben unverändert, Jod löst sich reichlich zur purpurrothen Flüssigkeit; Phosphorchlorid erweicht im Gase und bildet mit der flüssigen Säure eine farblose Lösung; kohlens. Ammoniak wird ohne Gasentwicklung und ohne sich zu lösen in Salmiak verwandelt; Salmiak bleibt unverändert. — Kalium entwickelt kein Gas und wird zu ungelöst bleibendem Chlorkalium, ebenso kohlens. Kali; Chlorkalium bleibt unverändert, chlors. Kali färbt sich gelb, Salpeter im Gase bräunlich, beide lösen sich nicht. — Natrium wird im Gase weiß und bläht sich auf, in der flüssigen Säure wird kein Gas entwickelt, aber das Natrium in Chlormetall verwandelt; kohlens. Natron wird nur zu 3/4 zu Chlornatrium, Schwefelnatrium wird gelblich weiß, entwickelt kein Gas und wird zu Chlornatrium. — Gefällter kohlens. Baryt und Strontian entwickeln kein Gas und lösen sich nicht, aber werden fast ganz zu Chlormetall; Aetzkalk und kohlens. Kalk bleiben unverändert, ersterer reagirt nach dem Herausnehmen noch alkalisch, letzterer hält noch die Kohlensäure; Knochenerde wird nicht gelöst. — Magnesium wird matt, ohne Gas zu entwickeln oder sich weiter zu verändern; Magnesia, Ceritoxyd lösen oder verändern sich nicht. — Aluminium wird im Gase matt und löst sich rasch unter Gasentwick-

lung in der flüssigen Säure; Thonerde verändert sich anscheinend nicht, aber zerfließt nach der Behandlung in feuchter Luft; Kieselsäure verändert sich anscheinend nicht, Titansäure löst sich wenig. — Wolframs. Natron wird oberflächlich grün, Molybdänsäure tiefgrün, molybdäns. Ammoniak grasgrün, in keinem Falle tritt Lösung ein. Schwefelmolybdän bleibt unverändert. — Chromoxyd wird schwarzbraun, sonst nicht verändert; gelbes chroms. Kali wird im Gase roth, in der flüssigen Säure nicht weiter verändert. Uranoxyd wird im Gase heller gelb, nach dem Verweilen in der flüssigen Säure in Wasser löslich. — Manganhyperoxyd wird weiß, ohne Gas zu entwickeln oder sich zu lösen; übermangans. Kali zerfließt im Gase, löst sich nicht in der Säure, der dunkelgefärbte Rückstand färbt Wasser nicht. — Arsen bleibt unverändert, arsenige Säure und Arsensäure lösen sich, auch Arsenjodür löst sich mit Purpurfarbe, Realgar löst sich nicht. — Antimon bleibt blank, Antimonoxyd und Dreifach-Schwefelantimon lösen sich, nicht aber Antimonsäure. Wismuth und Zink bleiben blank, Zinkoxyd löst sich träge. Kadmium, kohlens. Kadmiumoxyd bleiben unverändert, Schwefelkadmium wird in der flüssigen Säure ohne sich aufzulösen zu weißem Chlorkadmium. — Zinn wird langsam ohne Gasentwicklung in eine weiße rissige Masse verwandelt, welche sich unvollständig in Wasser, aber rasch in verdünnter Salzsäure löst; Zinnsäure löst sich nicht, krystallisirtes Zinnchlorür zerfließt im Gase und löst sich in der flüssigen Säure theilweis. Blankes Thallium wird ohne Gasentwicklung oberflächlich schwarz, so auch Blei, welches dann zur weißen Masse zerfressen wird. Mennige und Schwefelblei werden weiß, ohne sich zu lösen; auch kohlens. Bleioxyd, Jodblei lösen sich nicht, letzteres entwickelt Jod und wird röthlich braun. Chroms. Bleioxyd entwickelt im Gase Chromacichlorid, wird in der flüssigen Säure zur weißen Masse, welche Wasser grünlich färbt, ohne sich viel zu lösen. — Blankes Eisen wird langsam oberflächlich matt, Schwefeleisen entwickelt kein Gas und verändert sich nicht, auch Eisenvitriol löst sich nicht, aber wird matt gelblichweiß. — Kobaltoxyd wird theilweis in Wasser löslich, ebenso kohlens. Kobaltoxyd, welches in der flüssigen Säure grünblau wird; Nickelchlorür löst sich nicht. — Kupfer verliert seinen Glanz und wird oberflächlich zerfressen, Kupferoxyd wird heller, nicht gelöst; der Rückstand ist ein grünlich gelbweißes Pulver, welches in Wasser schwarz wird, eine blaßblaue Lösung bildet und schwarzes Oxyd läßt; Kupfervitriol wird hellbraun, aber löst sich nicht. — Quecksilberoxydul wird weiß, in Wasser löslich, Zinnober wird röthlichweiß, nicht gelöst, Quecksilberjodid färbt die Säure roth, ohne sich selbst zu verändern, Quecksilberchlorür verändert sich nicht. — Silber und Platin werden nicht verändert, Silberoxyd wird weiß, nicht gelöst, auch Chlorsilber löst sich nicht. GORE (*Phil. Mag.* [4] 29, 541).

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Wässrige Salzsäure.* — Salzsäuregas verdichtet sich mit dem Wasserdampf der Luft zu Nebeln wässriger Salzsäure; es wird schnell vom Eise unter Schmelzung desselben verschluckt, noch schneller vom Wasser unter starker Wärmeentwicklung. Auch im Krystallwasser geschmolzener Borax, schwefels. Magnesia oder Glaubersalz absorbiren Salzsäure aus Gasgemengen. BUNSEN (*Gasometr. Methoden* 96). — Zur *Darstellung* wässriger Salzsäure leitet man das nach I, 2, 378 erhaltene, nicht getrocknete, aber gewaschene Salzsäuregas in Wasser, läßt jedoch, wegen Gefahr des Zurücksteigens, das Gasleitungsrohr nicht oder nur einige Millimeter tief eintauchen. Auch dienen Welter'sche oder andere Sicherheitsröhren, diese Gefahr zu beseitigen. — Oder man füllt einen Kolben zu $^1/_3$ mit roher käuflicher Salzsäure und läßt durch einen verschließbaren Trichter Vitriolöl einfließen. Es beginnt sogleich unter wenig Wärmeerzeugung eine sehr regelmäßige Entwicklung von Salzsäuregas, die erst aufhört, wenn die Flüssigkeit im Kolben das spec. Gew. 1,566 erreicht hat, wo sie dann nur 0,32 Proc. Salzsäure zurückhält. P. W. HOFMANN (*Deutsche Ges. Ber.* 1, 272). Aber das entwickelte Gas ist bei arsenhaltigem Material in allen Stadien arsenhaltig und bei Gehalt des Vitriolöls an salpetriger Schwefelsäure auch chlorhaltig. FRESENIUS (*Anal. Zeitschr.* 9, 64).

Fabrikmäßig gewinnt man wässrige Salzsäure als Nebenproduct der Darstel-

lung von schwefels. Natron behufs Fabrikation von Soda. Man erhitzt 2 At. Kochsalz mit 1 At. Vitriolöl, welches man als Schwefelsäure von 60° B. anwendet, in gußeisernen Schalen, wobei etwa 70 Proc. der Salzsäure entweichen, überträgt das breiartige Gemisch in Calciniröfen, in denen es bis zur Bildung von neutralem schwefels. Salz erhitzt wird, und läßt die in beiden Perioden entweichende Salzsäure durch sehr lange irdene Röhren streichen, welche sie in steinerne Tröge oder in Steinzeugballons so führen, daß das Salzsäuregas über das darin befindliche Wasser streicht. Oder man bewirkt die Absorption des Gases durch Wasser in Condensationsthürmen, welche aus getheerten Sandsteinplatten zusammengefügt und mit Koksstücken gefüllt sind und in welchen Wasser über die Koks rieselt. Häufig wendet man beide Verdichtungsweisen nach einander an, wodurch es gelingt, bis zu 99,27 Proc. des erzeugten Salzsäuregases, meist als Salzsäure von 21° B. zu verdichten. Siehe Schrader (*Dingl.* 170, 183), Lunge (*Dingl.* 188, 322), Balard (*Rapports du jury internat. de l'expos. de 1867*, Paris 1868, 7, 42). — Ueber Darstellung von Salzsäure aus Chlormagnesium s. Clemm (*Dingl.* 173, 126), aus Chlorcalcium Pelouze (*J. Chim. méd.* [4] 6, 197; *J. B.* 1860, 691. — *Compt. rend.* 52, 1267), aus Chlorbarium und Schwefelsäure Kuhlmann (*Ann. Chim. Phys.* [3] 54, 394).

Verunreinigungen der wässrigen Salzsäure, besonders der käuflichen: *Schweflige Säure*, durch Gehalt des Vitriolöls an dieser Säure, durch Wirkung der Schwefelsäure auf Eisen oder auf organische Substanz des Kochsalzes erzeugt. Durch Zinnchlorür, Girardin (*J. Pharm.* 21, 161; *J. pr. Chem.* 6, 81), durch schwefels. Manganoxyd, Gay-Lussac, oder durch Schwefelwasserstoff nachzuweisen. Läßt sich nach Dumonte (*Rép. Chim. appl.* 1, 406; *J. B.* 1859, 102) zugleich mit etwa vorhandenem Chlor durch Durchleiten von Kohlensäure beseitigen, ohne daß die Stärke der Salzsäure verändert wird, welche letztere Angabe Roscoe u. Dittmar's Versuche (I, 2, 381) widerlegen. Auch wird nach Bolley (*Chem. Centr.* 1860, 672; *J. B.* 1860, 96) der Gehalt an schwefliger Säure durch dieses Verfahren überhaupt nicht vermindert. — *Schwefelsäure.* Durch Gehalt des Gases an wasserfreier Schwefelsäure gelangt vorzüglich in den letzten Ballons zur Absorption. P. W. Hofmann. — *Chlor.* Bei Gehalt des Vitriolöls an salpetriger Schwefelsäure. Durch Jodkaliumstärkekleister zu erkennen. — *Brom.* Von Wittstein (*Pharm. Viertelj.* 19, 580) gefunden. — *Fluorwasserstoff.* Nach Nicklès (*Ann. Chim. Phys.* [3] 53, 433.

Arsen. Schon Wackenroder (*Repert.* 46, 225; 47, 337), Dupasquier (*J. Pharm.* 27, 717), Wittstein (*Repert.* 72, 323) fanden Arsen in käuflicher Salzsäure, welches sich darin als Arsenchlorür, Dupasquier, findet (im Mittel 0,1 Gr. $AsCl^3$ im Kilogr., Houzeau) und aus arsenhaltigem Vitriolöl (I, 2, 200) stammt. — Arsenhaltige Salzsäure giebt im Marsh'schen Apparate Arsenflecken, sie giebt mit Zinnchlorür einen braunen voluminösen Niederschlag von zinnhaltigem Arsen, noch bei 1 Milliontel Arsen. Bettendorff. Sie läßt mit Salpetersäure abgedampft, Arsensäure, für sich verdunstet (auch im Vacuum bei 15° neben Natronhydrat, Houzeau) keinen (arsenhaltigen) Rückstand. Fällt man das Arsen durch Schwefelwasserstoff und destillirt, ohne zu filtriren, so hält das Destillat noch Arsen, weil das gefällte Schwefelarsen in der Hitze durch die conc. Säure theilweis wieder zersetzt wird. Dupasquier. Kocht man, bis $^1/_3$ übergegangen, so ist der Rückstand arsenfrei.

Man entfernt Arsen aus Salzsäure von 1,123 spec. Gew. oder stärkerer durch Zusatz von Zinnchlorür und Destillation des Filtrats. Bettendorff (*Zeitschr. Chem.* [2] 5, 492). — Houzeau (*Bull. soc. chim.* [2] 3, 19; *J. B.* 1864, 761) versetzt je 1 Liter mit 0,1 Gr. chlors. Kali, destillirt und läßt den Dampf durch ein mit Kupferspänen, am oberen Ende mit Asbest oder Glasstücken gefülltes, 0,5 Meter langes Rohr streichen, welches zwischen Kolben und Kühler liegt. Während des Destillirens tropft Salzsäure nach, welche im Liter 1 Gr. chlors. Kali hält. Dabei bleibt das Arsen als Arsensäure zurück, das freiwerdende Chlor wird vom Kupfer gebunden. — S. über den Arsengehalt der Salzsäure ferner: Glénard (*J. Pharm.* [3] 42, 195), Otto (*Ann. Pharm.* 100, 39; *J. B.* 1856, 743), H. Rose (*Pogg.* 105, 573), Fresenius (*Anal. Zeitschr.* 1, 448), Mayrhofer (*Ann. Pharm.* 158, 326) und beim Arsen.

Zinnchlorid geht zu Anfang des Destillirens in die erste Waschflasche über, wenn das Vitriolöl Zinnoxyd hält. Aus solcher Salzsäure fällt Schwefelwasserstoff braunes Schwefelzinn. Berzelius (*Pogg.* 33, 24). — *Eisenchlorid.* Findet sich nach Kemp (*J. B.* 1850, 274) nur dann in der Salzsäure, wenn man auf 1 At. Kochsalz weniger als 1 At. Vitriolöl anwandte. Es geht nach Otto (*Lehrbuch*, 4. Aufl., 2, 1.

690) beim Rectificiren gegen Ende mit über, läßt sich nicht durch Zusatz von Zink oder Zinnchlorür, dagegen durch Zusatz von Phosphorsäure zurückhalten. — Natron, Kalk und andere *feuerbeständige Stoffe* bleiben beim Abdampfen zurück. Aber auch reine Säure, welche, in der Platinretorte verdampft, keinen Rückstand läßt, verdichtet beim Abdampfen in offenen Gefäßen in der Luft befindliche Materien und läßt gelben, häufig eisenhaltigen Rückstand. STAS.

Die wässrige Salzsäure ist farblos, wenn sie nicht durch Eisenchlorid, Chlor oder organische Materie gelb gefärbt ist. Sie gefriert erst unter dem Gefrierpuncte des Quecksilbers zu einer butterartigen Masse. Die lichtbrechende Kraft nimmt mit der Dichte im graden einfachen Verhältniß zu und beträgt, die des Wassers = 1 gesetzt, bei Salzsäure von

1,055	1,087	1,121	1,146	1,177 spec. Gew.
1,053	1,088	1,121	1,138	1,180.

CRIGHTON (*Quart. J. of Sc.* 17, 182; *Schw.* 32, 328). — Im concentrirteren Zustande raucht sie an der Luft. Sie schmeckt sehr sauer, jedoch bei Gehalt an Eisen safranartig.

1 Cubicc. Wasser absorbirt bei t° und 0,76 M. die unter a angebene Anzahl von Cubicc. Salzsäuregas derselben Temperatur und desselben Drucks; dadurch erhält die entstehende Salzsäure das unter s angegebene spec. Gew. und den unter c angegebenen Procentgehalt.

Nach H. DEICKE (*Pogg.* 119, 156; *J. B.* 1863, 91).

t°	0	4	8	12	14	18	18,25	23
a	525,2	494,7	480,3	471,3	462,4	451,2	450,7	435,0
s	1,2257	1,2265	1,2185	1,2148	1,2074	1,2064	1,2056	1,2014
c	45,148	44,361	43,828	43,277	42,829	42,344	42,283	41,536

Wasser von 0° absorbirt bei 0,76 M. Druck 505,1 Maß Salzsäuregas; allgemein ist die Absorptionsfähigkeit des Wassers für Salzsäuregas bei ein und derselben Temperatur, hier 0°, für wässrige Säure mit mehr als 25 Proc. HCl abhängig vom Druck, doch nimmt sie mit Verstärkung des Drucks nur wenig und nicht dem Henry-Bunsen'schen Gesetz entsprechend zu. Es absorbirt 1 Gr. Wasser bei 0° G Gr. Chlorwasserstoff, wenn der Partialdruck des trocken gedachten Gases einer Quecksilbersäule von P Metern Höhe entspricht:

Nach ROSCOE u. DITTMAR (*Ann. Pharm.* 112, 327; *J. B.* 1859, 102).

P	G	P	G	P	G	P	G
0,06	0,613	0,25	0,724	0,60	0,800	1,00	0,856
0,10	0,657	0,30	0,738	0,70	0,817	1,10	0,869
0,15	0,686	0,40	0,763	0,80	0,831	1,20	0,882
0,20	0,707	0,50	0,782	0,90	0,844	1,30	0,895

Bei einem Barometerstande von 0,76 M. beeinflußt die Temperatur die Absorptionsfähigkeit des Wassers für Salzsäuregas in der Weise, daß 1 Gr. Wasser absorbirt bei:

Nach ROSCOE u. DITTMAR.

°C.	Gr. HCl.	°C.	Gr. HCl.	°C.	Gr. HCl.	°C.	Gr. HCl.
0	0,825	16	0,742	32	0,665	48	0,603
4	0,804	20	0,721	36	0,649	52	0,589
8	0,783	24	0,700	40	0,633	56	0,575
12	0,762	28	0,682	44	0,618	60	0,561

Nach KANE hält die bei 0° (unter nicht angegebenem Druck) gesättigte Säure auf 1 At. HCl 3 At. H^2O (Rechn. 40,3 Proc. HCl, während obige Versuche bei 0° und 0,76 M. 45,21 Proc. HCl ergeben) und zeigt 1,2109 spec. Gew.

Die concentrirte wässrige Salzsäure verliert beim Erwärmen Gas (und Wasser) und wird durch Kochen schwächer, schwache wässrige Säure wird stärker, so daß am Ende der Rückstand von beiden die gleiche Stärke hat. DALTON. Die Gasentwicklung beim Erhitzen dauert fort, bis die Säure das spec. Gew. 1,101 bei 15° und einen Gehalt von 79,82 Proc. Wasser (20,17 HCl) erreicht hat, sie entspricht dann der Formel $HCl,8H^2O$ (Rechn. 20,20

HCl), kocht nun bei 110° und destillirt unverändert. Bineau (*Ann. Chim. Phys.* [3] 7, 257; *Berzel. J. B.* 24, 71). Diese Angaben sind richtig, falls der Versuch bei einem von 0,76 nicht oder nur wenig abweichenden Barometerstande vorgenommen wird, alsdann erlangt Salzsäure beliebiger Concentration stets den Procentgehalt an HCl von 20,24 und ändert sich bei fortgesetztem Kochen nicht weiter. Herrscht beim Kochen ein anderer Luftdruck, so verändert sich mit ihm der Salzsäuregehalt der unverändert destillirbaren wässrigen Säure, wie folgt:

Nach Roscoe u. Dittmar.

Meter Hg.	Proc. HCl.	Meter Hg.	Proc. HCl.	Meter Hg.	Proc. HCl.
0,05	23,2	0,8	20,2	1,7	18,8
0,1	22,9	0,9	19,9	1,8	18,7
0,2	22,3	1,0	19,7	1,9	18,6
0,3	21,8	1,1	19,5	2,0	18,5
0,4	21,4	1,2	19,4	2,1	18,4
0,5	21,1	1,3	19,3	2,2	18,3
0,6	20,7	1,4	19,1	2,3	18,2
0,7	20,4	1,5	19,0	2,4	18,1
0,76	20,24	1,6	18,9	2,5	18,0

An der Luft verliert wässrige Salzsäure von größerer Stärke allmählich Salzsäuregas, bis sie das spec. Gew. 1,128 bei 15° hat; sie hält dann 25,2 Proc. HCl, 74,8 Wasser = $HCl,6H^2O$ (Rechn. 25,24 HCl) und siedet bei 106° unter Verlust von Gas. Bineau (*Ann. Chim. Phys.* [3] 7, 257; *Berzel. J. B.* 24, 71). Hierbei ist die Temperatur maßgebend. Leitet man Luft durch wässrige Salzsäure, so daß ein Theil derselben verdampft, so bleibt für jede Temperatur eine Säure von bestimmter Stärke, welche nunmehr unverändert verdampft; jede schwächere oder stärkere Säure verändert bei dieser Temperatur ihre Zusammensetzung, bis der dieser Temperatur entsprechende Punct erreicht ist.

Nach Roscoe u. Dittmar.

Temperatur.	Proc. HCl.	Temperatur.	Proc. HCl.	Temperatur.	Proc. HCl.
0°	25,0	35	23,9	70	22,6
5	24,9	40	23,8	75	22,3
10	24,7	45	23,6	80	22,0
15	24,6	50	23,4	85	21,7
20	24,4	55	23,2	90	21,4
25	24,3	60	23,0	95	21,1
30	24,1	65	22,8	100	20,7

Hieraus ergiebt sich, daß eine wässrige Salzsäure, welche unter einem bestimmten Druck unverändert, also bei einer gewissen constanten Temperatur siedet, identisch ist mit derjenigen, welche unter gewöhnlichem Druck bei derselben Temperatur durch einen trocknen Luftstrom keine Aenderung in der Zusammensetzung erleidet.

Nach Roscoe u. Dittmar.

Druck in Metern.	Siedpunct.	Procentgehalt an HCl.	Temperatur beim Luftstrom.	Procentgehalt an HCl.
0,10	61—62°	22,8	62°	22,9
0,21	76—77°	22,1	77°	22,2
0,30	84—85°	21,7	85°	21,7
0,38	91°	21,3	91°	21,4
0,49	97°	20,9	98°	21,1
0,62	103°	20,6		

Auch wässrige Salzsäure, deren Zusammensetzung durch Kochen nicht verändert wird, verdampft nicht unzersetzt, sondern als Gemenge von Was-

serdampf und Salzsäuregas, da 1. der Dampf (wenigstens der Säure von 20 Proc. HCl, deren Zusammensetzung der Formel $HCl,8H^2O$ entspricht) seine Bestandtheile unverdichtet enthält, BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* 68, 422); und 2. das Destillat bei nicht ganz sorgfältiger Abkühlung wechselnde Stärke zeigt. Die Annahme bestimmter Hydrate der Salzsäure ist demnach nicht gerechtfertigt. ROSCOE u. DITTMAR. Doch hält GRAHAM (*Ann. Pharm.* 123, 101; *J. B.* 1861, 35) die Existenz des Hydrats $HCl,6H^2O$ durch die bei dieser Concentration eintretende Verzögerung in der durch Wasserzusatz hervorgerufenen Verminderung der Transpirationszeit für angezeigt.

Procentgehalt der wässrigen Salzsäure an Salzsäuregas.

Nach EDM. DAVY, bei 25°.				Nach KIRWAN u. DALTON.		
Spec. Gew.	Säureproc.	Spec. Gew.	Säureproc.	Spec. Gew.	Säureproc.	Siedpunct.
1,21	42,43	1,11	20,30	1,199	34,01	49°?
1,20	40,80	1,10	20,20	1,181	31,09	65
1,19	38,38	1,09	18,18	1,166	28,29	76
1,18	36,36	1,08	16,16	1,154	26,57	87
1,17	34,34	1,07	14,14	1,144	24,84	100
1,16	32,32	1,06	12,12	1,136	23,25	103
1,15	30,30	1,05	10,10	1,127	21,06	105
1,14	28,28	1,04	8,08	1,121	20,74	109
1,13	26,26	1,03	6,06	1,094	16,08	111
1,12	24,24	1,02	4,04	1,075	13,16	109
		1,01	2,02	1,064	11,16	107
				1,047	8,62	105
				1,035	6,92	104
				1,018	3,52	102
				1,009	1,86	101

Nach A. URE (*Handwörterbuch d. prakt. Chemie*, Weimar 1825, 99).

Spec. Gew.	Proc.	Spec. Gew.	Proc.	Spec. Gew.	Proc.	Spec. Gew.	Proc.
1,2000	40,777	1,1515	30,582	1,1000	20,288	1,0497	10,194
1,1982	40,369	1,1494	30,174	1,0980	19,980	1,0477	9,768
1,1964	39,961	1,1473	29,767	1,0960	19,572	1,0457	9,379
1,1946	39,554	1,1452	29,359	1,0939	19,165	1,0437	8,971
1,1928	39,146	1,1431	28,951	1,0919	18,757	1,0417	8,563
1,1910	38,738	1,1410	28,544	1,0899	18,349	1,0397	8,155
1,1893	38,330	1,1389	28,136	1,0879	17,941	1,0377	7,747
1,1875	37,923	1,1369	27,728	1,0859	17,534	1,0357	7,340
1,1859	37,516	1,1349	27,321	1,0838	17,126	1,0337	6,932
1,1846	37,108	1,1328	26,913	1,0818	16,718	1,0318	6,524
1,1822	36,700	1,1308	26,505	1,0798	16,310	1,0298	6,116
1,1802	36,292	1,1287	26,098	1,0778	15,902	1,0279	5,709
1,1782	35,884	1,1267	25,690	1,0758	15,494	1,0259	5,301
1,1762	35,476	1,1247	25,282	1,0738	15,087	1,0239	4,893
1,1741	35,068	1,1226	24,874	1,0718	14,679	1,0220	4,486
1,1721	34,660	1,1206	24,466	1,0697	14,271	1,0200	4,078
1,1701	34,252	1,1185	24,058	1,0677	13,363	1,0180	3,670
1,1681	33,845	1,1164	23,650	1,0657	13,456	1,0160	3,262
1,1661	33,437	1,1143	23,242	1,0637	13,049	1,0140	2,854
1,1641	33,029	1,1123	22,834	1,0617	12,641	1,0120	2,447
1,1620	32,621	1,1102	22,426	1,0597	12,233	1,0100	2,039
1,1599	32,213	1,1082	22,019	1,0577	11,825	1,0080	1,631
1,1578	31,805	1,1061	21,611	1,0557	11,418	1,0060	1,224
1,1557	31,398	1,1041	21,203	1,0537	11,010	1,0040	0,816
1,1536	30,990	1,1020	20,796	1,0517	10,602	1,0020	0,408

Ueber Volumveränderungen der wässrigen Salzsäure bei verschiedenen Temperaturen s. Kremers (*Pogg.* 108, 115; *J. B.* 1859, 50).

b. Die wässrige Salzsäure ist mit Wasserstoffhyperoxyd mischbar und absorbirt etwas Kohlensäure. — Weingeist von 0,836 spec. Gew. löst bei 17°,5 und 0,758 M. Druck sein 327-faches Maß Salzsäuregas, vermehrt sein Volum um 0,324 und erreicht 1,005 spec. Gew. Pierre (*Ann. Chim. Phys.* [3] 31, 135; *J. B.* 1851, 504).

c. Mit den Salzbasen s. *Chlormetalle.*

Zweifach-Chlorwasserstoff oder *Wasserstoffhyperchlorid?* — Sättigt man conc. Salzsäure bei 0° mit Chlorgas, so wird es ohne Bildung von Chlorhydrat absorbirt, die Lösung kann daher derjenigen des Jods in Jodwasserstoffsäure (I, 2, 310) entsprechend betrachtet werden. Otto (*Lehrb.*, 4. Aufl., 2, 1, 691). — Fügt man zu concentrirter, stark erkälteter Salzsäure Bleihyperoxyd, so entsteht ohne Chlorentwicklung (welche bei gewöhnlicher Temperatur eintreten würde) Chlorblei und eine gelbe Flüssigkeit, welche mehrere Tage hindurch Chlor entwickelt, jedoch auch Blei gelöst enthält, welches bei Wasserzusatz als Bleihyperoxyd niederfällt. Millon (*J. Pharm.* 28, 299). Hier vermuthet Gmelin unterchlorigs. Bleioxyd.

Chlor und Kohlenstoff.

Kohle äußert selbst in der Glühhitze keine Wirkung auf Chlor, außer sofern ein Gehalt an Wasserstoff anfangs etwas Salzsäure bildet. Gay-Lussac, Thénard, H. Davy. — Von den im Uebrigen in der organischen Chemie abgehandelten Verbindungen, welche Chlor und Kohle halten, sind hier nur das Chlorkohlenoxyd und später der Chlorschwefelkohlenstoff berücksichtigt.

Chlorkohlenoxyd oder *Phosgen. Chlorkohlensäure.* $COCl^2$. — Bildung. 1. Chlorgas, mit dem gleichen Maß Kohlenoxyd im luftleeren Gefäße in vollkommen trocknem Zustande gemengt, zeigt im Dunkeln keine Einwirkung, aber vereinigt sich mit ihm im Tageslichte in 24 Stunden, im Sonnenlichte in wenigen Minuten zu einer Gasart von der Hälfte des vorigen Volums. J. Davy. — Leitet man das Gemenge bei 400° über Platinschwamm, so werden reichliche Mengen Phosgen zugleich mit einer flüchtigen Platinverbindung erhalten. Schützenberger. — 2. Bildet sich rasch beim Durchleiten von Kohlenoxyd durch siedendes Antimonchlorid, welches dabei zu Chlorür reducirt wird. A. W. Hofmann. Butlerow (*Zeitschr. Chem.* 1863, 484) erhielt so nur Spuren Phosgen, mir gelang bei Beleuchtung mit Magnesiumlicht diese Weise ohne Schwierigkeit. Kr. — 3. Beim Ueberleiten eines trocknen Gemenges von Chlor und Kohlensäure über glühende Kohle. Schiel (*Zeitschr. Chem.* 1864, 220; *J. B.* 1864, 359). — 4. Kohlenoxyd, über glühendes Chlorblei oder Chlorsilber geleitet, giebt unter Reduction der Metalle Phosgen. Göbel (*J. pr. Chem.* 6, 388). — 5. In kleiner Menge beim Erhitzen von geglühter Soda mit Phosphorchlorid. Gustavson (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 990). — 6. Kohlenoxysulfid verwandelt sich theilweis in Phosgen, wenn es bei Rothgluth mit Chlor gemengt durch ein mit Porzellanscherben gefülltes Rohr geleitet wird. Das erhaltene Gasgemenge hielt nach Entfernung des freien Chlors bis zu 16,9 Volumproc. Phosgen. Ebenso wenn es durch kaltes, durch auf 100° erwärmtes oder durch kochendes Antimonchlorid geleitet wird. Hier hielt das erzeugte Gasgemenge 1,3, 9,3 und 21,2 Volumproc. Phosgen. Aus Kohlenoxysulfid und kochendem Zinnchlorid wird auch bei Rothgluth kein Phosgen gebildet. Emmerling u. Lengyel (*Deutsche Ges. Ber.* 2, 546). — 7. Wasserfreie unterchlorige Säure bildet mit Schwefelkohlenstoff Phosgen und Chlorthionyl. Schützenberger (*Deutsche Ges. Ber.* 2, 218). — 8. Bei mehrstün-

digem Erhitzen von Chlorkohlenstoff, CCl^4, mit Zinkoxyd auf 200° wird ein Gemenge von Kohlensäure mit 1/20 Phosgen gebildet; ein Theil des entstandenen Phosgens ist durch das überschüssige Zinkoxyd unter Bildung von Chlorzink und Kohlensäure wieder zerstört. SCHÜTZENBERGER. — 9. Ein Gemenge von Chlorkohlenstoff, CCl^4, mit Kohlenoxyd oder mit Kohlensäure, welches man bei 350 bis 400° über Bimsstein leitet, erzeugt Phosgen. $2CCl^4 + CO = CO.Cl^2 + C^2Cl^4$; — $CCl^4 + CO^2 = 2CO.Cl^2$. SCHÜTZENBERGER. — 10. Wasserfreie Schwefelsäure erwärmt sich mit Chlorkohlenstoff, CCl^4, und löst sich zur gelblichen Flüssigkeit, welche bei 50 bis 60° Phosgen entwickelt. Außerdem entsteht Pyroschwefelsäurechlorid (I, 2, 407). SCHÜTZENBERGER. ARMSTRONG. Anderthalb-Chlorkohlenstoff, C^2Cl^6, erzeugt dieselben Producte, auch schweflige Säure und anderes. ARMSTRONG (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 730). — 11. Chloroform wird durch Chlorwasserstoffschwefelsäure unter Auftreten von Phosgen, Salzsäure und schwefliger Säure zerlegt. DEWAR u. CRANSTON (*Chem. News* 22, 174; *Bull. soc. chim.* [2] 13, 131). — 12. Beim Erwärmen einer Mischung von 20 Th. Chloroform, 400 Vitriolöl und 50 Th. saurem chroms. Kali im Wasserbade entwickelt sich ein mit Chloroformdampf beladenes Gasgemenge, welches nach Entfernung des freien Chlors mit Hülfe von Antimon auf 90,6 Volum Phosgen 9,4 Kohlensäure hält. $2CHCl^3 + 3O = 2CO.Cl^2 + H^2O + 2Cl$. EMMERLING u. LENGYEL.

Darstellung. Man läßt im Sonnenlichte einerseits trocknes Kohlenoxyd, andererseits trocknes Chlor in annähernd gleich starkem Strome am Boden eines etwa 10 Liter fassenden Glasballons zusammentreten und leitet die hierdurch gemischten Gase zur vollständigen Vereinigung in einen zweiten gleich großen Kolben, aus welchem sie als Phosgen weiter geleitet werden können. Auch in zerstreutem Tageslichte erfolgt die Vereinigung, wenn gleich langsamer. WILM u. WISCHIN. — Soll das Phosgen als Gas verbraucht werden und deshalb chlorfrei sein, so wendet man das Kohlenoxyd in kleinem Ueberschuß an, WILM u. WISCHIN; soll es zu flüssigem Phosgen verdichtet werden, so erhält man es durch überschüssiges Chlor schwach grünlich, entfernt das freie Chlor durch eine mit Antimonstücken gefüllte Röhre und läßt das Phosgen aus dieser in ein auf 0° oder darunter erkältetes U-Rohr treten. So liefern 100 Liter Kohlenoxyd in der Sonne 137 Gr., ohne Sonnenlicht 83 Gr. flüssiges Phosgen. EMMERLING u. LENGYEL.

Eigenschaften. Farbloses Gas von sehr eigenthümlichem Geruch, unangenehmer und erstickender als der des Chlorgases, macht die Augen thränen, raucht nicht an der Luft und röthet feuchtes Lackmuspapier. J. DAVY. Spec. Gew. des Gases 3,6808, J. DAVY, 3,4604. THOMSON. — Nach der Verdichtung wasserhelle, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit von 1,432 spec. Gew. bei 0°, 1,392 bei 18°,6 gegen Wasser von 4°. Siedpunct +8°,2 bei 0,756 M. Druck. Spec. Gew. des aus flüssigem Phosgen entwickelten Gases 3,505. EMMERLING u. LENGYEL.

			EMMERLING u. LENGYEL.				
			a.	b.		Maß.	Spec. Gew.
CO	28	28,31			CO-Gas . .	2	1,93485
2 Cl	70,9	71,69	71,85	70,10	Cl-Gas . . .	2	4,90029
$CO.Cl^2$	98,9	100,00			Phosgendampf	2	6,83514
						1	3,41757

a und b flüssiges Phosgen, a aus Chlor und Kohlenoxyd, b aus Chloroform nach (11) dargestellt; letzteres hielt noch Chloroform. EMMERLING u. LENGYEL.

Zersetzungen. 1. Weder mit Sauerstoff, noch mit Wasserstoff gemengt, läßt es sich durch den elektrischen Funken zur Verpuffung bringen; aber das mit ½ Maß Sauerstoff und 1 Maß Wasserstoff zugleich gemengte Gas verpufft durch den elektrischen Funken lebhaft zu Salzsäure und Kohlensäure. J. DAVY. — 2. Wasser bewirkt dieselbe Zersetzung. J. DAVY. 1 Tropfen Wasser zu salzsäurehaltigem Phosgen gebracht, nimmt die Salzsäure fort, ohne viel auf das Phosgen zu wirken. Kaltes Wasser löst 1 bis 2 Maß des Gases und zersetzt es sehr langsam. BERTHELOT. Flüssiges Phosgen sinkt in Wasser als Oel unter und zersetzt sich langsam. EMMERLING u. LENGYEL. — 3. Kalium verdichtet das Gas völlig und verwandelt sich ohne Feuererscheinung unter Abscheidung von Kohle in ein Gemenge von Chlorkalium und Kali. J. DAVY. Natrium erzeugt Kochsalz und Kohlenoxyd. SCHÜTZENBERGER. — 4. Erhitztes Arsen, Antimon, Zink und Zinn werden ohne Feuererscheinung zu Chlormetallen, unter Abscheidung eines, dem zersetzten Phosgen gleichen Volums Kohlenoxyd. J. DAVY. — 5. Zinkoxyd im Phosgengase erhitzt, bildet Chlorzink und Kohlensäure von unverändertem Volum. — Antimonoxyd bildet Chlorantimon, antimonige Säure oder Antimonsäure, und läßt Kohlenoxyd. J. DAVY. — 6. Phosgen verdreifacht sein Volum, wenn es mit schwach befeuchtetem halbgesättigt-kohlens. Kali zusammengebracht wird; das erzeugte Gas ist völlig durch Aetzkali absorbirbar. $CO.Cl^2 + 2KH.O^2.CO = 3CO^2 + KCl + H^2O$. BERTHELOT. — Phosphor und Schwefel, im Phosgengase sublimirt, wirken nicht ein. J. DAVY.

7. 1 Maß Phosgengas verdichtet sich unter starker Wärmeentwicklung mit 4 Maß Ammoniakgas zu einem weißen, geruchlosen, sublimirbaren Körper von salzig stechendem Geschmack und neutraler Reaction, dem *Phosgenammoniak* der 5. Aufl. des Handb. Er läßt sich in Kohlensäure, schwefliger Säure oder Salzsäure ohne Veränderung sublimiren. J. DAVY. — Seine wässrige Lösung entwickelt zwar mit stärkerer Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure Kohlensäure, aber nicht mit verdünnter, auch nicht mit Essigsäure oder Oxalsäure; sie fällt ammoniakalisches Chlorbarium nicht und hält also neben Salmiak kein fertig gebildetes kohlens. Ammoniak, sondern vielleicht Carbamid. REGNAULT. Sie hält Salmiak und Harnstoff. NATANSON (*Ann. Pharm.* 98, 288; *J. B.* 1856, 695). Außerdem werden noch Guanidin, Cyanursäure und Melanurensäure (*Suppl.* 121, 663 u. 674) gebildet. BOUCHARDAT (*Compt. rend.* 69, 961; *Chem. Centr.* 1870, 528). — Anilin bildet mit Phosgen salzs. Anilin und Carbanilid (V, 762), HOFMANN; Harnstoff erzeugt bei 100° Carbonyldicarbamid, $C^8N^4H^6O^8$, bei 160 bis 170° neue Producte. E. SCHMIDT (*Zeitschr. Chem.* [2] 6, 400; *Chem. Centr.* 1870, 547).

8. Weingeist verdichtet Phosgen zu Chlorkohlensäureäthyläther (Chlorameisenvinester IV, 919; *Suppl.* 355), DUMAS, Amylalkohol zu Chlorkohlensäureamyläther (Chlorameisenmylester V, 586), MEDLOCK, Phenylalkohol bildet beim Erhitzen mit flüssigem Phosgen auf 140 bis 150° Chlorkohlensäure- und Kohlensäurephenyläther. TH. KEMPF (*Deutsche Ges. Ber.* 2, 632 u. 740). — Schon 1 Tropfen absoluter Weingeist verdichtet das Phosgen aus Gasgemengen. BERTHELOT. — 9. Auf Methylwasserstoff, Aethylen, Benzol, Acetylen und andere Kohlenwasserstoffe wirkt Phosgen nicht ein, auch nicht im Sonnenlichte, nicht beim Erhitzen bis zur Dunkelrothgluth, bei Gegenwart von Platinschwamm, von freiem Chlor oder Chlor und Kohlenoxyd. BERTHELOT. Gegen HARNITZ-HARNITZKY (*Compt. rend.* 48, 649; 60, 923; *Bull. soc. chim.* [2] 1, 322; *J. B.* 1859, 332; 1865, 298 u. 322; 1864, 342).

Löst sich zu etwa 10 Maß in Arsenchlorür, J. DAVY; reichlich in Eisessig, Benzol und anderen flüssigen Kohlenwasserstoffen und entweicht beim Sieden, doch ist es dann bei Wassergehalt dieser Körper mit Salzsäure und Kohlensäure, außerdem mit dem Dampf der organischen Verbindungen verunreinigt. BERTHELOT.

Chlor und Bor.

A. *Borchlorid* oder *Chlorbor. Chlorboron.* BCl^3. — 1. Amorphes, im Vacuum ohne Temperaturerhöhung getrocknetes Bor entzündet sich im Chlorgase, BERZELIUS, TROOST u. HAUTEFEUILLE (*Bull. soc. chim.* [2] 13, 213), und brennt lebhaft, vorher erhitztes Bor brennt erst bei höherer Temperatur. BERZELIUS. — 2. Salzsäuregas wird durch amorphes Bor unter Licht- und Wärmeentwicklung zersetzt, zur Beendigung der Reaction ist höhere Temperatur nöthig. Dabei wird Borchlorid, aber zugleich durch Einwirkung der Salzsäure auf das Glas bei Gegenwart von Bor auch Chlorsilicium gebildet. WÖHLER u. H. DEVILLE. — 3. Chlorquecksilber, Chlorblei und Chlorsilber werden durch amorphes Bor beim Erhitzen unter Bildung von Borchlorid reducirt. WÖHLER u. DEVILLE. — 4. Chlorgas bildet mit einem glühenden Gemenge von Kohle und Borsäure Kohlenoxyd und Borchlorid. $B^2O^3 + 3C + 6Cl = 2BCl^3 + 3CO$. Das erzeugte Gasgemenge hält 2 Maß Borchlorid auf 3 M. Kohlenoxyd. DUMAS. — 5. Durch 3- bis 4-tägiges Erhitzen von feingepulverter Borsäure mit 2 Th. Phosphorchlorid auf 150° wird Borchlorid nebst Boroxychlorid erhalten, welches letztere bei starkem Erhitzen Borchlorid abgiebt. Man kühlt die Röhren gut ab, öffnet und erhitzt anfangs im Wasserbade, dann den weißen Rückstand über freiem Feuer zuletzt bis zum Glühen. Die zurückbleibende unschmelzbare weiße Masse löst sich erst bei anhaltendem Kochen mit Wasser oder Alkalien zu Borsäure und Phosphorsäure. — So wirkt auch Phosphorchlorobromid unter Ausscheidung von Brom. GUSTAVSON. — Das Borchlorid wird durch Rectificiren über Quecksilber vom absorbirten Chlor befreit. BERZELIUS. WÖHLER u. DEVILLE.

Farbloses Gas, BERZELIUS, durch Kälte zur leicht beweglichen Flüssigkeit verdichtbar, welche bei 17° [bei 18°,23 unter 0,76 M., REGNAULT *J. B.* 1863, 70)] siedet. Spec. Gew. = 1,35 bei 17°, dehnt sich beim Erwärmen sehr stark aus. Dampfdichte = 3,97 und 4,065. WÖHLER u. DEVILLE.

			WÖHLER u. DEVILLE.				
			a.	b.		Maß.	Dichte.
B	11	9,37	9,0	9,3	B-Dampf	1	0,76012
3 Cl	106,4	90,63	91,0	90,7	Cl-Gas	3	7,35044
BCl	117,4	100,00	100,0	100,0	BCl^3-Gas	2	8,11056
						1	4,0553

a nach 1, b nach 2 erhalten, letzteres hielt Chlorsilicium.

Das gasförmige und das flüssige Borchlorid erzeugen an der Luft starke weiße Nebel. Sie zersetzen sich mit Wasser in Salzsäure und Borsäure. Dabei tritt nach WÖHLER u. H. DEVILLE Geruch nach unterchloriger Säure auf, nach DUMAS wird durch wenig Wasser ein festes Hydrat gebildet, welches durch Wasserstoffgas bei schwacher Glühhitze in Salzsäure und Bor zersetzt wird. S. auch LIEBIG (*Schw.* 47, 117). — Ueber Natrium kann Borchlorid unverändert destillirt werden, bei 150° entsteht etwas freies Bor; Zinkstaub wirkt selbst bei 200°

nicht ein. Oberflächlich oxydirtes Natriumamalgam, einen Tag mit Borchlorid auf 150° erhitzt, scheidet Bor aus, ohne Borwasserstoff zu bilden. GUSTAVSON. — Das Borchlorid vereinigt sich mit Ammoniak, Cyanwasserstoffsäure und Chlorcyan, C. A. MARTIUS; es zersetzt sich mit Weingeist in Salzsäure und Borsäureäther. — Es wirkt leicht auf organische Verbindungen, welche Wasser- oder Ammoniakreste halten und bildet mit Aethylamin eine schmelzbare und flüchtige Verbindung, welche bei 200° unter Bildung von Stickstoffbor zerfällt. GUSTAVSON.

B. *Boroxychlorid.* BOCl. — Beim Erhitzen von Borsäureanhydrid mit 2 At. Borchlorid auf 150° wird eine weiße Gallerte gebildet, welche bei 100° die Hälfte des angewandten Chlorids, erst bei starkem Erhitzen den Rest entwickelt. GUSTAVSON.

Chlor und Phosphor.

A. *Chlorphosphor.* — Phosphor verbrennt im Chlorgase mit blassem grünlichem Lichte, bei überschüssigem Phosphor zu Phosphorchlorür, bei überschüssigem Chlor zu Phosphorchlorid. — In fester Kohlensäure verdichtetes Chlor wirkt bei dieser Kälte nach SCHRÖTTER (*Compt. rend.* 20, 193; *Ann. Pharm.* 56, 160) nicht auf Phosphor, nach DONNY u. MARESKA (*Compt. rend.* 20, 817; *Ann. Pharm.* 56, 160) wirkt es auch bei —90° sehr heftig und nach DUMAS (*Compt. rend.* 20, 293; *Ann. Pharm.* 56, 160) auch wenn der Phosphor selbst erkältet wurde, unter Explosion und Entzündung.

a. *Phosphorchlorür* oder *Dreifach-Chlorphosphor.* — *Bildung.* 1. Durch Vereinigung beider Bestandtheile. — 2. Der Phosphor entzieht das Chlor dem Chlorquecksilber, GAY-LUSSAC u. THÉNARD, nach GLADSTONE auch dem Eisen- und Kupferchlorid, nicht dem Chlorblei; er bildet mit Dreifach-Chlorjod Phosphorchlorür und freies Jod, GLADSTONE, mit Schwefelchlorür Phosphorchlorür, Phosphorsulfochlorid u. a. Producte (I, 2, 401), und setzt aus Selenchlorür und Selenchlorid unter Bildung von Phosphorchlorür Selen in Freiheit. BAUDRIMONT. — 3. Auch durch Einwirkung von Chlor auf Dreifach-Jodphosphor oder Phosphorbromür, durch Destillation dieser Phosphorverbindungen mit Quecksilberchlorid wird Phosphorchlorür erhalten. GLADSTONE. — 4. Das Phosphorchlorid zerfällt in der Hitze in Chlorür und Chlorgas; es wird durch Phosphor, in der Hitze durch Wasserstoff, Phosphorwasserstoff, Jod, Jodwasserstoff, Selen, Phosphorselenid, durch viele Metalle, durch Selenblei und Antimonselenür zu Chlorür reducirt. Vergl. I, 2, 394 u. f. — 5. Bei heftigem Glühen von Phosphorsäureglas mit Kochsalz scheint sich etwas Phosphorchlorür zu bilden. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. So auch beim Glühen von phosphorsaurem Natron mit Salmiak. H. ROSE. — 6. Beim Erhitzen von Phosphor mit conc. Salzsäure. I, 2, 380.

Darstellung. Man leitet trocknes Chlorgas zu Anfang langsam, dann rascher über Phosphor, welcher sich in einer tubulirten Retorte mit Vorlage befindet und erwärmt in dem Maße, wie sich bei Mangel an Phosphordampf Phosphorchlorid zu bilden beginnt. Das Destillat wird bei Gegenwart freien Phosphors einige Tage hingestellt, von diesem abgegossen und rectificirt. — DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 55, 172; *J. B.* 1859, 3) wendet amorphen, im Kohlensäurestrom bei 160° getrockneten Phosphor an, oder destillirt ein Gemenge von amorphem Phosphor und Kalomel.

Eigenschaften. Wasserhelle, sehr dünne Flüssigkeit, welche an der Luft weiße Nebel bildet, heftig zu Thränen reizend riecht und nach H. DAVY trocknes Lackmuspapier nicht röthet. Leitet nicht die Elektricität. Spec. Gew. 1,45 H. DAVY, 1,6162 bei 0° PIERRE, 1,6119 bei 0°, 1,5971 bei 10°, 1,4712 bei 76°. H. L. BUFF. Siedpunct 73°,8 bei 0,760 M. Druck, REGNAULT (*J. B.* 1863, 70), 76°, H. L. BUFF (*Ann. Pharm. Suppl.* 4, 152; *J. B.* 1866, 68) 76°,7 bei 0,7459, A. HAAGEN (*Pogg.* 131, 122), 76 bis 78°, DUMAS, 78°,3 bei 0,7515, PIERRE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 20, 5; *J. B.* 1847 u. 1848, 62), 78°,5 bei 0,767, ANDREWS (*Chem. Soc. Qu. J.* 1, 27; *J. B.* 1847 u. 1848, 89). Spannkraft des Dampfs: REGNAULT (*J. B.* 1863, 65). Dampfdichte 4,875. DUMAS. Erstarrt nicht bei —115°. NATTERER (*Pogg.* 62, 133; *Berzel. J. B.* 25, 54).

			H. DAVY.	BERZELIUS.	DUMAS.
P	31	22,57	23	23	
3 Cl	106,37	77,43	77	77	77,43
PCl^3	137,37	100,00	100	100	

	Maß.	Spec. Gew.	Maß.	Spec. Gew.
Phosphordampf	1	4,2843	1/4	1,0711
Chlorgas	6	14,7009	1 1/2	3,6752
Phosphorchlorürdampf	4	18,9852	1	4,7463

Zersetzungen. 1. Zersetzt sich beim Aufbewahren langsam in Phosphor und Phosphorchlorid. CASSELMANN (*Ann. Pharm.* 83, 247). Vergl. 3. — 2. Verschluckt Sauerstoff, indem es sich in Oxychlorid verwandelt. BRODIE (*Odling's Handbuch* 1, 297). Die Oxydation ist auch bei dreitägigem Sieden sehr unvollständig. MICHAELIS. — Der Dampf des Chlorürs verbrennt an der Kerzenflamme. H. DAVY. — 3. Bildet mit Wasser allmählich unter Erhitzung Salzsäure und phosphorige Säure. H. DAVY. $PCl^3 + 3H^2O = H^2.O^2.PHO + 3HCl$. Heißes Wasser oder eine zur völligen Zersetzung in phosphorige Säure und Salzsäure unzureichende Wassermenge bewirkt beim Erhitzen Ausscheidung von amorphem Phosphor und Bildung von Orthophosphorsäure. $5PCl^3 + 12H^2O = 3H^3.O^3.PO + 15HCl + 2P$; oder, da zunächst phosphorige Säure gebildet wird: $PCl^3 + 4H^2.O^2.PHO = 3H^3.O^3.PO + 3HCl + 2P$. KR. — 4. Borsäureanhydrid wirkt auch bei 200° nicht ein. GUSTAVSON. — 5. Phosphorwasserstoff erzeugt Salzsäure und gelben Phosphor, welcher sich schnell am Lichte röthet. ROSE (*Pogg.* 24, 307). MAHN (*Zeitschr. Chem.* [2] 5, 729). — Durch Phosphorigsäurehydrat wird nach NAQUET (I, 2, 114) Phosphorigsäureanhydrid gebildet. Vergl. 3. — 6. Schwefel wirkt nicht beim Sieden, GLADSTONE, bei 130° erzeugt er Phosphorsulfochlorid. L. HENRY (*Deutsche Ges. Ber.* 2, 638). — Schweflige Säure mischt sich mit Phosphorchlorür, auch bei 140° erfolgt keine Zersetzung. MICHAELIS. — Wasserfreie Schwefelsäure wird unter heftiger Entwicklung von schwefliger Säure und Bildung von Phosphoroxychlorid zersetzt. ARMSTRONG. MICHAELIS. Dabei treten nach MICHAELIS keine Nebenproducte, nach ARMSTRONG (*J. pr. Chem.* [2] 1, 255; *Deutsche Ges. Ber.* 3, 730) tritt je nach der Menge der Schwefelsäure eine wechselnde Menge eines Products auf, welches zwischen 120 und 170° siedet, und dabei jedesmal einen Phosphor, Chlor und Schwefel haltenden Rückstand läßt, vielleicht Metaphosphorsäurechlorid, PO^2Cl. S. auch H. ROSE (*Pogg.* 44, 304). — Vitriolöl entwickelt erst bei längerem Stehen und sehr lebhaft beim Erwärmen schweflige Säure und Salzsäure, unter Bildung von Phosphorsäureanhydrid und Chlorwasserstoffschwefelsäure. $2PCl^3 + 3H^2.O^2.SO^2 = 2SO^2 + 5HCl + H.O.SO^2.Cl + P^2O^5$. MICHAELIS. — Schwefelwasserstoff erzeugt unter Wärmeentwicklung Salz-

säure und Phosphorsulfür (I, 2, 242). SERULLAS. BAUDRIMONT. Zersetzung durch Chlorthionyl und Schwefelchlorür s. bei diesen. — 7. Selenige Säure wird unter Bildung von Phosphoroxychlorid zu Selen reducirt; bei Ueberschuß an seleniger Säure entstehen auch wasserfreie Phosphorsäure und Selenchlorür, oder statt des letzteren Selenchlorid und Selen. Zersetzung durch Selenoxychlorid s. bei diesem. — 8. Phosphorchlorür vereinigt sich nicht mit Jod, WURTZ; es zerlegt Jodwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur vollständig unter Bildung von Phosphorjodür und Salzsäure, HAUTEFEUILLE: es erwärmt sich mit Brom, aber bildet nur in der Kältemischung eine Verbindung. WICHELHAUS. S. Phosphorchlorobromid und Phosphoroxychlorobromid. — Fünffach-Bromjod erzeugt Phosphorbromid und Dreifach-Chlorjod, auch erfolgt auf Zusatz von Jod zu dem Gemenge von Phosphorchlorür und Brom heftige Einwirkung und beim Erkalten Ausscheidung von Phosphorbromid. S. auch Chlorphosphor-Einfach-Chlorjod. — Es vereinigt sich mit Chlor zu Phosphorchlorid.

9. Phosphorchlorür entzündet Kalium, GLADSTONE, welches auch im Dampfe des Chlorürs mit lebhaftem Glanze verbrennt. H. DAVY. Es zersetzt sich mit Antimon in Antimonchlorür und Phosphor, BAUDRIMONT, bildet mit glühender Eisenfeile Phosphoreisen und Chloreisen, GAY-LUSSAC u. THÉNARD, aber verändert Silber und Platin nicht. GLADSTONE. Zink scheidet bei 100° Phosphor ab und bildet Chlorzink. CASSELMANN. — 10. Der Dampf, über glühendes Schwefelbarium (Schwefelkalium oder Schwefelcalcium) geleitet, bildet unter Erglühen Chlorbarium und Phosphorsulfür; er bildet mit Antimonsulfür bei Rothgluth Antimonchlorür und Phosphorsulfür, bei langsamem Ueberleiten auch eine rothe, Antimon, Schwefel und Phosphor haltende Verbindung, welche in überschüssigem Phosphorchlorür verschwindet; er wirkt ähnlich auf Schwefelblei und erzeugt auch hier eine Schwefelphosphorverbindung. Ueber glühenden Zinnober geleiteter Phosphorchlorürdampf bildet Quecksilberchlorür und -Chlorid, ein Phosphorschwefelquecksilber, welches im Ueberschuß des Phosphorchlorürs verschwindet und zu gelbem Phosphorsulfür wird und grüngelbe Nadeln unbekannter Zusammensetzung. BAUDRIMONT. — Aus Arsenigsäureanhydrid scheidet Phosphorchlorür bei 110° Arsen und zersetzt es bei 130° völlig in Arsen, Arsenchlorür und Phosphorsäureanhydrid. $5As^2O^3 + 6PCl^3 = 4As + 6AsCl^3 + 3P^2O^5$. MICHAELIS. — Antimonwasserstoff wirkt nicht auf Phosphorchlorür. MAHN (*Zeitschr. Chem.* [2] 5, 729).

11. Das Phosphorchlorür zersetzt viele sauerstoffhaltige organische Verbindungen, namentlich Alkohole, Säureanhydride, Säurehydrate, Salze und zusammengesetzte Aether unter Bildung von Chlorverbindungen, von phosphoriger Säure oder abgeleiteten Verbindungen und häufig unter Entwicklung von Salzsäure. Weingeist oder Aethyloxydnatron bilden Phosphorigsäureäthyläther (*Suppl.* 200), bei Anwendung von nur 1 At. Weingeist entsteht Aethylphosphorigsäurechlorür, aus Butylalkohol oder Amylalkohol Butyl- oder Amylphosphorigsäurechlorür (*Suppl.* 803 und 1069). S. auch WICHELHAUS (*Ann. Pharm. Suppl.* 6, 257). — Essigsäureanhydrid bildet Chloracetyl und phosphorige Säure ($3C^4H^6O^3 + 2PCl^3 = 6C^2H^3O.Cl + P^2O^3$), Essigsäurehydrat dieselben Producte und Salzsäure. $2H.O.C^2H^3O + 2PCl^3 = 3C^2H^3O.Cl + P^2O^3 + 3HCl$. BÉCHAMP. Essigs. Kali bildet phosphorigs. Kali und Chloracetyl, oder bei überschüssigem essigs. Salz statt des Chloracetyls Essigsäureanhydrid. GERHARDT. Aus Essigäther werden Chloräthyl und

Chloracetyl, aus Aethyläther, welcher erst bei 180 bis 200° wirkt, wird Chloräthyl gebildet. BÉCHAMP. — Einwirkung des Zinkäthyls (*Suppl.* 406).

Das Phosphorchlorür löst in der Wärme noch etwas Phosphor, welche Lösung an der Luft ein Phosphorhäutchen absetzt. H. DAVY. Sie setzt am Tageslichte Phosphoroxydhydrat (I, 2, 108) ab, im Sonnenlichte schnell rothes Oxyd. LEVERRIER (*Ann. Chim. Phys.* 65, 259). Mit Wasser zersetzt sie sich unter Ausscheidung von farblosem durchsichtigen Phosphor, welcher hartnäckig Chlor zurückhält. BERZELIUS. — Das Phosphorchlorür löst Jod zur rothen Flüssigkeit, ohne eine Verbindung zu erzeugen. GLADSTONE. — Es vereinigt sich mit Selenchlorür zur gelben, in der Wärme rothen Verbindung. BAUDRIMONT. Es vereinigt sich nicht mit Zinnchlorid. CASSELMANN.

b. *Phosphorchlorid* oder *Fünffach-Chlorphosphor. Phosphorsuperchlorid.* — *Bildung.* Aus Phosphor und Chlor (I, 2, 390), aus Phosphorwasserstoff und Chlor (I, 2, 145). Nach MAHN (*Zeitschr. Chem.* [2] 5, 729) aus Phosphorwasserstoff und Antimonchlorid. Aus Phosphorchlorür beim Erhitzen mit Schwefelchlorür oder mit Thionylchlorid, s. diese.

Man leitet trocknes Chlorgas über Phosphor, bis das anfangs entstandene Phosphorchlorür völlig in festes trocknes Chlorid verwandelt ist, was man gegen Ende der Operation durch Zerkleinern und Umrühren befördert. Oder man sättigt Phosphorchlorür mit Chlorgas und entfernt in beiden Fällen überschüssiges Chlor durch trockne Kohlensäure. — Hat sich, bevor aller Phosphor verschwunden, bereits viel Chlorid gebildet, so wirken beide, Phosphor und Phosphorchlorid, unter heftiger Temperaturerhöhung aufeinander, welche sich bis zum explosionsartigen Aufkochen des Chlorürs steigern kann, daher man zweckmäßig das Chlorür durch eine besondere Operation darstellt. — Auch kann man den Phosphor in vorher bereitetem Phosphorchlorür oder in trocknem Schwefelkohlenstoff lösen und in diese Lösungen Chlor einleiten, wo nach beendigter Operation nur sehr wenig Chlorid im Schwefelkohlenstoff gelöst bleibt. Mit Hülfe von Schwefelkohlenstoff dargestelltes Chlorid des Handels hält oft Phosphor, namentlich wenn man zu stark kühlte, es ist dann fahl, wachsartig, nicht glänzend krystallisch. H. MÜLLER (*Zeitschr. Chem.* 1862, 295; *J. B.* 1862, 52).

Eigenschaften. Weißes, glänzend krystallisches Pulver, welches weit unter 100° verdampft, sich bei verstärktem äußerem Druck schmelzen läßt und beim Erkalten in durchsichtigen Säulen krystallisirt. Aus einem Gemenge von Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid krystallisirt Phosphorchlorid in durchsichtigen quadratischen Tafeln, KREMERS, MICHAELIS, durch Sättigen einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff mit Chlor und Erkälten werden deutliche weiße Krystalle erhalten. CORENWINDER (*Ann. Chim. Phys.* [3] 30, 242). Sublimirt bei 140 bis 160°. CASSELMANN. Nichtleiter der Elektricität. H. DAVY. H. BUFF (*Ann. Pharm.* 110, 257; *J. B.* 1859, 35). Raucht an der Luft und röthet trocknes Lackmuspapier. H. DAVY.

			H. DAVY.	DULONG.	BERZELIUS.	CASSELMANN.
P	31	14,89	13	15,4	15,31	15,43
5 Cl	177,28	85,11	87	84,6	84,69	84,75
PCl^5	208,28	100,00	100	100,0	100,00	100,00

	Maß.	Spec. Gew.	Maß.	Spec. Gew.
Phosphordampf	1	4,2843	1/4	1,0711
Chlorgas	10	24,5015	2 1/2	6,1254
Phosphorchloriddampf	4	28,7858	1	7,1965

Das bei 160 bis 180° im Dampfe von Phosphorchlorür diffundirte Phosphorchlorid besitzt nahezu die normale Dampfdichte (gef. 7,42 bis 6,80),

AD. WURTZ (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 572); für sich erhitzt entwickelt es einen Dampf von 4,85 spec. Gew. bei 185°. MITSCHERLICH. Dabei zerfällt es theilweise, bei höherer Temperatur allmählich ganz in gleiche Maße Phosphorchlorür und Chlor, daher der Dampf die Farbe des freien Chlors zeigt und um so dunkler ist, je stärker man erhitzte, H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Compt. rend.* 62, 1157; *Ann. Pharm.* 140, 160; *J. B.* 1866, 40); auch diffundirt in Berührung mit Kohlensäure bei 300° aus dem Dampfe freies Chlor, während Phosphorchlorür bleibt. WANKLYN u. ROBINSON (*Ann. Pharm.* 127, 110; *J. B.* 1863, 38). Die Dampfdichte beträgt bei

182°	190°	200°	230°	250°	274°	288°	327 bis 336°
5,078	4,987	4,851	4,302	3,991	3,84	3,67	3,656

ist also bei letzterer Temperatur diejenige eines Gemenges von 1/2 Maß Phosphorchlorür und 1/2 Maß Chlor (Rechn. 3,598). CAHOURS.

Zersetzungen. 1. Beim Erhitzen s. oben. — 2. Der Dampf, zugleich mit Sauerstoff durch ein glühendes Rohr geleitet, bildet Phosphorsäure und Chlorgas, H. DAVY, auch Phosphoroxychlorid. BAUDRIMONT. Schon bei 300° tritt an der Luft Oxydation ein. WANKLYN u. ROBINSON. An der Kerzenflamme erzeugt Phosphorchlorid Flamme. H. DAVY. — 3. Mit Wasserstoff durch ein glühendes Rohr geleitet, wird der Dampf unter Bildung von Phosphorchlorür und Salzsäure, von freiem Phosphor, welcher theilweis in die rothe Modification übergeht, und anscheinend von Phosphorwasserstoff zersetzt. BAUDRIMONT. — 4. Bildet mit Wasser unter heftiger Erhitzung Phosphorsäure und Salzsäure. H. DAVY. $PCl^5 + 4H^2O = H^3.O^3.PO + 5HCl$. Langsam zutretender Wasserdampf erzeugt zunächst Phosphoroxychlorid. AD. WURTZ. $PCl^5 + H^2O = POCl^3 + 2HCl$. So wirken auch wasserhaltige anorganische Säuren, sofern sie keine weitere Zersetzung veranlassen, wie wasserhaltige Borsäure, GERHARDT, Antimonsäurehydrat, welches als Antimonsäureanhydrid zurückbleibt. H. SCHIFF. — 5. Wasserfreie Borsäure, 3 bis 4 Tage mit 2 Th. Phosphorchlorid auf 140° erhitzt, bildet anscheinend Boroxychlorid, welches bei starkem Erhitzen Borchlorid ausscheidet. GUSTAVSON (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 426). — 6. Phosphor reducirt das Chlorid bei mäßiger Wärme zu Chlorür, GLADSTONE, kalkhaltiges Phosphorsäureglas, syrupdicke Phosphorsäure und Phosphorsäureanhydrid wirken in der Kälte nicht, beim Erwärmen wirkt ersteres nicht, die zweite schwierig, das Anhydrid wirkt leicht und absorbirt auch den Dampf des Phosphorchlorids unter Bildung von Phosphoroxychlorid, nicht, wie PERSOZ u. BLOCH (*Compt. rend.* 28, 86; *J. B.* 1849, 244) angaben, unter Bildung einer davon verschiedenen Verbindung. $P^2O^5,2PCl^5$. H. SCHIFF. So vermuthete und fand schon GERHARDT (*Compt. chim.* 1850, 61; *J. B.* 1849, 245. — *Ann. Pharm.* 87, 290; *J. B.* 1853, 392). — 7. Bildet mit weniger Phosphorwasserstoff Salzsäure und Phosphorchlorür, mit mehr Salzsäure und Phosphor. H. ROSE. $3PCl^5 + PH^3 = 4PCl^3 + 3HCl$ und $3PCl^5 + 5PH^3 = 8P + 15HCl$. — 8. Das Gemenge von 3 Th. Phosphorchlorid mit 1 Th. Schwefel schmilzt beim Erhitzen zur gelben Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten farblose Krystalle scheiden. Von diesen abgegossen und destillirt, läßt die Flüssigkeit den Chlorschwefelphosphor PS^2Cl^5 übergehen, es bleibt (besonders bei Anwendung von mehr als 1 Th. Schwefel) ein dunkelbrauner zäher Rückstand, welcher Schwefel und Chlor enthält. Die Krystalle halten auf 1 At. P 5 At. Cl und in 100 Th. 4,1 bis 5,2, zuweilen bis zu 16,6 Proc. Schwefel.

GLADSTONE. Diese Krystalle zersetzen sich mit Wasser unter Bildung von Phosphorsulfochlorid. BAUDRIMONT. S. auch I, 2, 412. — 9. Phosphorchlorid erwärmt sich im Schwefligsäuregase und zerfließt zu einem Gemenge von Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid. H. SCHIFF. $PCl^5 + SO^2 = SO.Cl^2 + POCl^3$. PERSOZ u. BLOCH (*Compt. rend.* 28, 86), sowie KREMERS (*Ann. Pharm.* 70, 297) beschrieben dieses Gemenge als *schwefligs. Phosphorchlorid.* — 10. Auf völlig wasserfreies Schwefelsäureanhydrid wirkt Phosphorchlorid nur langsam oder beim Erwärmen, mit 2 At. desselben Pyroschwefelsäurechlorid und Phosphoroxychlorid erzeugend ($PCl^5 + 2SO^3 = S^2O^5Cl^2 + POCl^3$); Zusatz von mehr Phosphorchlorid zersetzt das Pyrosulfurylchlorid unter Entweichen von Chlor und schwefliger Säure. $S^2O^5Cl^2 + PCl^5 = 2SO^2 + POCl^3 + 4Cl$. Dabei wird kein Sulfurylchlorid erhalten. MICHAELIS. Gegen WILLIAMSON und H. SCHIFF. — Nach der Gleichung $3H^2.O^2.SO^2 + PCl^5 = 3H.O.SO^2.Cl + H.O.PO^2 + 2HCl$ bilden 3 At. Vitriolöl und 1 At. Phosphorchlorid Chlorwasserstoffschwefelsäure, Metaphosphorsäure und Salzsäure, WILLIAMS, MICHAELIS; läßt man gleiche Atome Vitriolöl und Phosphorchlorid aufeinander wirken, so hält das Destillat auch durch weitere Einwirkung von Phosphorchlorid auf Chlorwasserstoffschwefelsäure gebildetes Pyroschwefelsäurechlorid. MICHAELIS. $2H.O.SO^2.Cl + PCl^5 = S^2O^5.Cl^2 + 2HCl + POCl^3$. WILLIAMSON glaubte nach den Gleichungen a. $PCl^5 + H^2.O^2.SO^2 = H.O.SO^2.Cl + POCl^3 + HCl$, und b. $PCl^5 + H.O.SO^2.Cl = SO^2.Cl^2 + POCl^3 + HCl$ Chlorsulfuryl und Phosphoroxychlorid erhalten zu haben, aber nach MICHAELIS entsteht kein Chlorsulfuryl, nach BAUMSTARK, welcher Phosphorchlorid auf überschüssige rauchende Schwefelsäure wirken ließ und die Gleichung $4H^2.O^2.SO^2 + PCl^5 = 4H.O.SO^2.Cl + HCl + H^3.O^3.PO$ vermuthet, kein Phosphoroxychlorid. Letzteres wird nach WILLIAMS durch das überschüssige Vitriolöl gleichfalls in Chlorwasserstoffschwefelsäure verwandelt ($2H^2.O^2.SO^2 + POCl^3 = 2H.O.SO^2.Cl + H.O.PO^2 + HCl$), so daß im Ganzen nach obiger Gleichung 3 At. Vitriolöl auf 1 At. Phosphorchlorid wirken. Einwirkung auf Sulfurylchlorid s. bei diesem. — 11. Mit trocknem Schwefelwasserstoff zerfällt Phosphorchlorid in Salzsäure und Phosphorsulfochlorid. SERULLAS. $PCl^5 + H^2S = 2HCl + PSCl^3$. Beim Durchleiten beider durch ein glühendes Rohr entstehen Phosphorsulfid und Salzsäure, BAUDRIMONT, dagegen erzeugt Phosphorsulfid beim Zusammenschmelzen mit Phosphorchlorid Phosphorsulfochlorid. WEBER. $P^2S^5 + 3PCl^5 = 5PSCl^3$. — 12. Schwefelkohlenstoff wirkt bei gewöhnlicher Temperatur und bei 100° nicht zersetzend, A. W. HOFMANN (*Ann. Pharm.* 115, 264), bei 200° werden Phosphorsulfochlorid und Chlorschwefelkohlenstoff, CARIUS u. FRIES (*Ann. Pharm.* 112, 193), nicht dieser letztere, sondern Chlorkohlenstoff, CCl^4, gebildet. RATHKE (*Zeitschr. Chem.* [2] 6, 57). — 13. Mit 2 At. Selen schmilzt Phosphorchlorid beim Erwärmen zum rothbraunen Gemenge von Phosphorchlorür und Selenchlorür, bei Anwendung von 1 At. Selen bleibt ein Theil des Phosphorchlorids unzersetzt. $PCl^5 + 2Se = PCl^3 + Se^2Cl^2$. Auch durch Schmelzen von 3 At. Phosphorchlorid mit 1 At. Phosphorselenid (I, 2, 274) werden dieselben Producte erhalten. BAUDRIMONT. Das Gemisch von Phosphorchlorid und wasserfreier seleniger Säure erwärmt sich, wird flüssig, beim Erhitzen plötzlich wieder fest und liefert beim Destilliren Phosphoroxychlorid, hierauf ein Sublimat von Selenchlorid und einen Rückstand von wasserfreier Phosphorsäure. Dabei entstehen zuerst, während die Masse flüssig wird, Selenoxychlorid und Phosphoroxychlorid ($3SeO^2 + 3PCl^5 = 3SeOCl^2 + 3POCl^3$), welche sich dann in Selenchlorid und wasserfreie Phosphorsäure umsetzen. $3SeOCl^2 +$

$2POCl^3 = 3SeCl^4 + P^2O^5$. Michaelis (*Zeitschr. Chem.* [2] 6, 465). — 14. Jod reducirt zu Phosphorchlorür unter Bildung von Chlorjod, welches sich mit einem anderen Theile des Chlorids vereinigt. $3PCl^5 + 2J = 2(PCl^3,JCl) + PCl^3$. Baudrimont. — Jodsäure zersetzt bei gewöhnlicher Temperatur, Weber, Jodwasserstoffsäure erzeugt Phosphorchlorür, Salzsäure und Jod, Wurtz, Bromwasserstoffsäure greift auch in der Hitze nicht an. Gladstone. — 15. Salpetrige Säure sowohl wie Salpetersäure bilden nach Persoz u. Bloch Phosphorsäure und Chlor, Stickstoff und Sauerstoff haltende Verbindungen; nach Schiff entweicht beim Zutropfen conc. Salpetersäure unter heftiger Einwirkung Salzsäuregas, es werden Phosphoroxychlorid und eine in der Kälte verdichtbare blutrothe Flüssigkeit erhalten. — Untersalpetersäure bildet chlorsalpetrige Säure, Chlor und Phosphoroxychlorid. K. Müller. — Zersetzung mit Ammoniak s. bei diesem.

16. Viele Metalle werden durch Phosphorchlorid in Chlormetall verwandelt, welches sich oft mit einem anderen Theile des Chlorids vereinigt. Dabei geht das Phosphorchlorid in Chlorür über, scheidet bei höherer Temperatur Phosphor ab oder erzeugt Phosphormetall. Baudrimont. Kaltes Natrium bedeckt sich in Berührung mit Phosphorchlorid mit einer Rinde von Kochsalz; auf geschmolzenes Natrium geworfenes Phosphorchlorid bewirkt Entflammung und heftige Detonation, bei Ueberschuß an Phosphorchlorid wird Phosphorchlorür, bei überschüssigem Natrium Phosphornatrium erzeugt, so daß sich beim Einwerfen der Masse in Wasser selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickelt. Baudrimont. — Kalium, im Phosphorchloriddampfe erhitzt, verbrennt mit heftigem Feuer. H. Davy. — Aluminium wirkt beim Erhitzen heftig, wodurch die Masse erglüht, das Metall zum Schmelzen bringt und zunächst Chloraluminium und Phosphorchlorür erzeugt werden; das hierdurch erhitzte Metall reducirt dann aus dem Phosphorchlorür Phosphor. Leitet man Phosphorchloriddampf über glühendes Aluminium, so gehen unter lebhaftem Erglühen und vielleicht unter Bildung von Phosphoraluminium Phosphor und Phosphorchlorür über; das gebildete Chloraluminium vereinigt sich mit dem überschüssigen Phosphorchlorid. — Gepulvertes Arsen erzeugt bei schwachem Erwärmen Phosphorchlorür und Arsenchlorür, noch rascher wirkt gepulvertes Antimon, es verdampfen bei der heftigen Reaction Phosphorchlorür, Antimonchlorür und das überschüssige Phosphorchlorid, letzteres vielleicht in Verbindung mit Antimonchlorür. Nahe bei Rothgluth erzeugt Antimon auch Phosphor, aber kein Phosphorantimon. — Zink wird bei mäßigem Erwärmen heftig angegriffen, unter Bildung von Phosphorchlorür und Chlorzink. Durch Ueberleiten von Phosphorchloriddampf über glühendes Zink, durch Erhitzen des Chlorids mit Zinkpulver werden auch Phosphor und Phosphorzink gebildet (diese Producte erhielt Casselmann schon bei 100°), bei dunkler Rothgluth entsteht eine Verbindung von Chlorzink mit dem überschüssigen Phosphorchlorid. — Ueber Kadmium läßt sich Phosphorchlorid abdestilliren, erst bei Wiederholung wird etwas Chlorkadmium gebildet. — Zinn reducirt ruhig zu Phosphorchlorür, das gebildete Zinnchlorid vereinigt sich mit dem überschüssigen Phosphorchlorid, Phosphor oder Phosphormetall werden auch bei Ueberschuß an Zinn nicht erhalten. — Eisen wird schon bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen, Eisenfeile bildet Eisenchlorür, Eisenchlorid und Phosphorchlorür, dann eine Verbindung von Eisenchlorid mit dem überschüssigen Phosphorchlorid. Bei Rothgluth wird unter Bildung von Eisenchlorid Phosphor abgeschieden. — Gold erzeugt Phosphorchlorür und Goldchlorid. — Platinschwamm wird leicht in Platinchlorid verwandelt, auch entsteht eine schmelzbare und sublimirbare Verbindung von Platinchlorid mit Phosphorchlorid. Baudrimont.

17. Phosphorchlorid, als Dampf über glühende Metalloxyde und Metallsäuren geleitet, zersetzt sie unter Bildung von Phosphoroxychlorid und häufig unter Feuererscheinung. Auch hier vereinigt sich meist das erzeugte Chlormetall mit einem anderen Theile des Phosphorchlorids. Weber. Magnesia leuchtet im Dampfe des Phosphorchlorids mit schönem Licht, Thonerde erzeugt Chlorphosphoraluminium, Corund und Spinell werden schwieriger aufgeschlos-

sen, amorphe Kieselsäure und schwieriger Quarz bilden Chlorsilicium, Titansäure bildet eine flüchtige Chlorverbindung [$PCl^5,TiCl^4$, TÜTTSCHEW (*Ann. Pharm.* 141, 111)], WEBER, Wolframsäure bildet in der Wärme ein sublimirbares Oxychlorid, GERHARDT, SCHIFF, Molybdänsäure wirkt schon in der Kälte, es entstehen weiße Nadeln eines Oxychlorids und rothes Sublimat von Wolframchlorid. SCHIFF. Chromoxyd wird in violettes Chlorid verwandelt, WEBER, ebenso Chromoxychlorid, dieses unter Entweichen von Chlor, SCHIFF, Manganoxyde werden zersetzt, WEBER, arsenige Säure erhitzt sich, zerfließt und bildet Arsenchlorür, auch bei Ueberschuß an arseniger Säure kein Oxychlorid, Arsensäure entwickelt Chlor ($As^2O^5 + 5PCl^5 = 2AsCl^3 + 4Cl + 5POCl^3$), HURTZIG u. GEUTHER, WEBER, sie wirkt nach MICHAELIS' (u. GEUTHER's) späterer Angabe bei 200° nicht ein; Antimonsäureanhydrid wird beim Erwärmen mit Phosphorchlorid nicht angegriffen, SCHIFF, Kadmiumoxyd wird zersetzt, Zinnsäure rasch unter Bildung von Zinnchlorid angegriffen, Eisenoxyd bildet eine Verbindung von Eisenchlorid mit Phosphorchlorid, auch Titaneisen, Chromeisen, Franklinit werden zersetzt. WEBER. — Antimonwasserstoff erzeugt Phosphorchlorür, Antimonchlorür und Salzsäure, Siliciumwasserstoff wirkt wenig, ein Theil des Chlorids wird zu Chlorür reducirt. MAHN (*Zeitschr. Chem.* [2] 5, 729).

18. Im Dampfe des Phosphorchlorids zersetzen sich glühende Schwefelmetalle unter Bildung von Phosphorsulfochlorid, Chlormetall, wenig Chlorschwefel und zuweilen von Phosphorschwefelmetall, — ferner Selen- und Arsenmetalle. WEBER. BAUDRIMONT. Poröses Schwefelbarium verglimmt beim Vermischen und Erwärmen mit Phosphorchlorid, es gehen Phosphorsulfochlorid und Phosphorsulfid über, Chlorbarium bleibt. Entsprechend verhalten sich Schwefelkalium und Schwefelcalcium. BAUDRIMONT. Realgar und Grauspießglanzerz werden sehr leicht zersetzt. WEBER. Antimonsulfür bildet ohne Erglühen viel Phosphorsulfochlorid, bei Rothgluth auch Phosphorsulfid und rothes Schwefelphosphorantimon, entsprechend wird Zinnsulfid zersetzt. BAUDRIMONT. Schwefelwismuth, Zinkblende, Bleiglanz, Schwefelkies werden sehr leicht und vollständig zersetzt. WEBER. Schwefelblei erglüht nicht, bildet Chlorblei und rothes Bleisulfochlorid. Entsprechend Schwefelkadmium. BAUDRIMONT. Selenblei bildet Chlorblei und eine rothe Flüssigkeit, aus welcher Wasser Selen und Selenwasserstoff scheidet. WEBER. Ueber rothglühendes Selenblei geleitetes Phosphorchlorid bildet Chlorblei, Phosphorchlorür und Selenchlorid, welches mit dem überschüssigen Phosphorchlorid verbunden bleibt. Antimonselenür bildet beim Erwärmen Phosphorchlorür, Antimonchlorür und Selenchlorür. BAUDRIMONT. Arsenkies, Kobaltspeise, Rothgültigerz, Bournonit, Fahlerze werden leicht, Arseneisen und Kupfernickel schwierig zersetzt. WEBER.

19. Phosphorchlorid wirkt nicht auf Jod-, Brom-, Chlor-, Cyan- und Ferrocyankalium, es zersetzt in der Wärme chlors. Kali unter Bildung von Phosphoroxychlorid, bildet mit Schwefelcyankalium Phosphorsulfochlorid, Chlorkalium und wenig Chlorschwefel, bei stärkerem Erhitzen außerdem Phosphorchlorür und Schwefel, SCHIFF, es zerlegt Schwerspath, salpeters. Silber und phosphors. Natron. WEBER. Wasserhaltige Salze, wie Alaun und gewässertes phosphors. Natron bilden Phosphorsäure und Salzsäure, kein Phosphoroxychlorid. GERHARDT. — Es erzeugt beim Erhitzen mit geglühter Soda etwas Phosgen. GUSTAVSON. — Schwefligs. Kalk, CARIUS, unterschwefels. Natron, KR., bilden Thionylchlorid; schwefels. Bleioxyd bildet phosphors. Salz und Chlorsulfuryl, CARIUS (*Ann. Pharm.* 106, 307); schwefels. Quecksilberoxyd erzeugt nach PERSOZ u. BLOCH die Verbindung $SO^3,2PCl^5$, nach GERHARDT Phosphoroxychlorid, Chlorsulfuryl und Quecksilberchlorid. Dagegen erhielt MICHAELIS beim Erhitzen von schwefels. Bleioxyd mit 2 At. Phosphorchlorid am Rückflußkühler schweflige Säure, Chlor und Phosphoroxychlorid, nur kleine Mengen Thionylchlorid und Pyrosulfurylchlorid, vielleicht mit einer Spur Chlorsulfuryl. — Erwärmt man bei 100° getrocknetes unterschwefligs. Bleioxyd mit 2 At. Phosphorchlorid, so entweichen Salzsäure und schweflige Säure, es geht eine zwischen 60 und 116° nicht constant siedende Flüssigkeit über, welche mit Wasser Salzsäure,

schweflige Säure und Phosphorsäure (weder Schwefelsäure noch phosphorige Säure) erzeugt, und hierbei, reichlicher bei Zusatz von Salpetersäure, Schwefel abscheidet; im Rückstande bleibt Chlorblei. Hiernach scheint die Flüssigkeit Chlorthionyl, Phosphoroxychlorid und Phosphorsulfochlorid zu halten. Buchanan (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 485). Vielleicht so: $Pb.OS.SO^2 + 2PCl^5 = PbCl^2 + POCl^3 + PSCl^3 + SO^2Cl^2$, welche letzteren beiden Verbindungen sich beim Destilliren in $POCl^3$ und (das bis jetzt unbekannte) S^2OCl^2 umsetzen könnten. Blomstrand (*Das.* 3, 961). — Geschmolzenes Fluorsilber bildet im Phosphorchloriddampfe Chlorsilber und eine das Glas angreifende Verbindung, vielleicht Phosphorfluorid. Pfaundler. Salpeters. Kali wirkt schon in der Kälte heftig unter Bildung von chlorsalpetriger Säure und Phosphoroxychlorid. Naquet.

20. Durch viele sauerstoffhaltige organische Verbindungen wird Phosphorchlorid in Phosphoroxychlorid verwandelt, indem sich andererseits organische Chloride bilden, häufig auch Salzsäure entwickelt wird. Cahours. Wirkung des Weingeists und anderer einatomiger Alkohole: $C^2H^5.O.H + PCl^5 = C^2H^5.Cl + HCl$, Cahours, Gerhardt, beim Amylalkohol, da zugleich Diamylphosphorsäure (*Suppl.* 1071) gebildet wird, vielleicht richtiger: $4C^5H^{11}.O.H + PCl^5 = (C^5H^{11})^2.H.O^3.PO + 2C^5H^{11}.Cl + 3HCl$. Kr. — Wirkung des Aethylenalkohols (*Suppl.* 172) und anderer zweiatomiger Alkohole: $C^2H^4.O^2.H^2 + 2PCl^5 = C^2H^4.Cl^2 + 2POCl^3 + 2HCl$; — des Glycerins (*Suppl.* 691); — der einbasischen Säurehydrate: $H.O.C^2H^3O$ (Essigsäure) $+ PCl^5 = C^2H^3O.Cl$ (Chloracetyl) $+ POCl^3 + HCl$; — der Anhydride dieser Säuren, z. B. des Essigsäureanhydrids: $(C^2H^3O)^2.O + PCl^5 = 2C^2H^3O.Cl + POCl^3$; — der Bernsteinsäure (*Suppl.* 826), überhaupt der zweibasischen Säuren: $H^2.O^2.C^4H^4O^2 + PCl^5 = C^4H^4O^2.O + POCl^3 + 2HCl$; ein 2. At. Phosphorchlorid verwandelt das so gebildete Anhydrid in Chlorür: $C^4H^4O^2.O$ (Bernsteinsäureanhydrid) $+ PCl^5 = C^4H^4O^2.Cl^2$ (Chlorsuccinyl, *Suppl.* 847) $+ POCl^3$; — der Cyanursäure: $H^3.O^3.Cy + 3PCl^5 = Cy^3Cl^3 + 3POCl^3 + 3HCl$, Beilstein; — der Milchsäure (*Suppl.* 606); — der Aldehyde, z. B. des Bittermandelöls: $C^7H^6O + PCl^5 = C^7H^6.Cl^2 + POCl^3$; — der Amide: $H^2N.C^2H^3O$ (Acetamid) $+ PCl^5 = C^2NH^3$ (Acetonitril) $+ POCl^3 + 2HCl$. — Organische Schwefelverbindungen bilden in entsprechender Weise Phosphorsulfochlorid und Chlorüre. Gerhardt. Zersetzung der Thiacetsäure (*Suppl.* 188): $H.S.C^2H^3O + PCl^5 = C^2H^3O.Cl + PSCl^3 + HCl$. Kekulé.

Löst sich in tropfbar-flüssiger Salzsäure zur farblosen Flüssigkeit. Goré.

Fernere Verbindungen des Phosphorchlorids: Mit Selenchlorid, Einfach-Chlorjod, den Chloriden des Aluminiums, Zinns, Eisens, Quecksilbers und Platins.

B. *Phosphoroxychlorid* oder *Chlorphosphorsäure.* Chlorphosphoryl. $POCl^3$. — *Bildung.* 1. Aus Phosphorchlorür beim Erhitzen an der Luft, mit wasserfreier Schwefelsäure, Chlorthionyl, seleniger Säure oder Selenoxychlorid. I, 2, 391. — 2. Aus Phosphorchlorid durch Sauerstoff in der Glühhitze, durch Wasser, welches als feuchte Luft hinzutritt, nicht in genügender Menge um Phosphorsäure zu bilden, durch einige Säurehydrate, durch Phosphorsäureanhydrid ($3PCl^5 + P^2O^5 = 5POCl^3$), schweflige Säure (zugleich mit Thionylchlorid), wasserfreie Schwefelsäure (neben Pyrosulfurylchlorid), schwefels. Bleioxyd, Sulfurylchlorid, Pyrosulfurylchlorid und Chlorwasserstoffschwefelsäure, durch Salpetersäure, durch Metalloxyde, welche in Chloride oder Oxychloride verwandelt werden, und durch chlors. Kali. S. I, 2, 394 u. f. Vorübergehend bei Einwirkung von seleniger Säure auf Phosphorchlorid. Michaelis. Vergl. I, 2, 395 unten. — 3. Vielfach bei Einwirkung von Phosphorchlorid auf sauerstoffhaltige organische Verbindungen, namentlich auf Aldehyde, einbasische Säuren; so erzeugt Phosphorchlorid mit Bittermandelöl Phosphoroxychlorid und Chlorobenzol ($C^7H^6O + PCl^5 = C^7H^6Cl^2 + POCl^3$), mit Benzoesäure Phosphoroxy-

chlorid, Chlorbenzoyl und Salzsäure ($H.O.C^7H^5O + PCl^5 = C^7H^5O.Cl + POCl^3 + HCl$), CAHOURS, mit Oxalsäure Phosphoroxychlorid, Kohlensäure und Salzsäure ($H^2.O^2.CO + PCl^5 = CO^2 + POCl^3 + 2HCl$). GERHARDT. S. I, 2, 398. — 4. Beim Destilliren von Kochsalz mit wasserfreier Phosphorsäure. KOLBE u. LAUTEMANN (*Ann. Pharm.* 113, 240).

Darstellung. Man destillirt Phosphorchlorid mit der Hälfte seines Gewichts völlig getrockneter Oxalsäure und reinigt durch Rectificiren. GERHARDT. — Das bei Darstellung organischer Chlorverbindungen erhaltene Oxychlorid läßt sich durch fractionirte Destillation reinigen, falls der Siedpunct der Chlorverbindung von 110° hinreichend entfernt liegt.

Eigenschaften. Farblose, stark lichtbrechende und rauchende Flüssigkeit von stechendem, dem Phosphorchlorür ähnlichem Geruch. Spec. Gew. = 1,7 bei 12° WURTZ, 1,673 bei 14° CAHOURS, 1,662 bei 19°,5 MENDELEJEFF, 1,6937 bei 10°, 1,6887 bei 14 bis 15°, 1,64945 bei 51°, 1,5091 bei 110°. H. L. BUFF (*Ann. Pharm. Suppl.* 4, 153; *J. B.* 1866, 18). Siedpunct 110°. WURTZ u. A. Spec. Gew. des Dampfes 5,4 WURTZ, 5,334 bei 151° und wenig geringer bei 275°. CAHOURS. — Auch heißes Oxychlorid leitet den Strom von 16 Bunsen'schen Elementen nicht. H. BUFF (*Ann. Pharm.* 110, 257; *J. B.* 1859, 35).

			WURTZ.	CAHOURS.
P	31	20,20	20,50	20,12
O	16	10,42	10,55	11,45
3 Cl	106,47	69,38	68,95	68,43
$POCl^3$	153,47	100,00	100,00	100,00

	Maß.	Spec. Gew.	Maß.	Spec. Gew.
Phosphordampf	1	4,2843	1/4	1,0711
Chlorgas	6	14,7009	1 1/2	3,6752
Sauerstoffgas	2	2,2112	1/2	0,5528
Phosphoroxychlorid	4	21,1964	1	5,2991

Zersetzungen. Durch Wasser in Phosphorsäure und Salzsäure. $POCl^3 + 3H^2O = H^3.O^3.PO + 3HCl$. WURTZ. — Durch Phosphorsulfid beim Erhitzen auf 150° in Phosphorsulfochlorid und Phosphorsäureanhydrid. CARIUS (*Ann. Pharm.* 106, 326). — Durch wasserfreie Schwefelsäure bei 160° in Pyrosulfurylchlorid und Phosphorsäureanhydrid ($6SO^3 + 2POCl^3 = 3S^2O^5Cl^2 + P^2O^5$). MICHAELIS. — Durch Schwefelsäurehydrat in Chlorwasserstoffschwefelsäure, Metaphosphorsäure und Salzsäure ($POCl^3 + 2H^2.O^2.SO^2 = H.O.SO^2.Cl + H.O.PO^2 + HCl$), WILLIAMS, MICHAELIS; durch schwefels. Salze nach CARIUS in Chlorsulfuryl und orthophosphors. Salz ($2POCl^3 + 3Pb.O^2.SO^2 = 3SO^2Cl^2 + Pb^3.O^6.(PO)^2$), nach MICHAELIS wirken beide nicht aufeinander. — Schwefligs. Kalk erzeugt erst bei 150° Chlorthionyl und phosphorsaures Salz. $2POCl^3 + 3Ca.O^2.SO = SOCl^2 + Ca^3.O^6.(PO)^2$. CARIUS. — Bildet mit Ammoniak eine weiße feste Verbindung. WURTZ. S. unten. — Zink mit Phosphoroxychlorid einige Wochen auf 100° erhitzt, scheidet anfangs Phosphor ab, bildet Zinkoxyd und Chlorzink. CASSELMANN. Nach GLADSTONE werden Metalle, selbst Kalium, nicht angegriffen. — Barythydrat zersetzt unvollständig unter Bildung von orthophosphors. Baryt. GEUTHER. — Chromoxychlorid entwickelt Chlor, bildet Phosphorsäure, Chromoxyd und Chromchlorid. CASSELMANN. — Aus Jodkalium scheidet das Oxychlorid Jod, SCHIFF; durch salpeters. Salze wird es unter Bildung von Chlormetall, Phosphorsäure-

anhydrid und anderen Producten zersetzt. MILLS (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 626). — Es wirkt nicht auf Kohlensäure, Phosphor, Phosphorwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Jod, Brom, Chlor, SCHIFF, GLADSTONE, auf Schwefelwasserstoff auch im Sonnenlichte nicht, WURTZ, nicht auf arsenige Säure bei 160°, MICHAELIS, nicht auf phosphors. Silber, SCHIFF, und nicht auf unterschwefels. Salze. KR.

Mit Natriumäthylat bildet Phosphoroxychlorid Kochsalz und Phosphorsäureäthyläther. CLOËZ (*Compt rend.* 44, 482). Es wirkt auf die Hydrate organischer Säuren weniger lebhaft als Phosphorchlorid, erzeugt Chlorverbindungen, Salzsäure und Phosphorsäure, welche letztere Säure bei Abwesenheit von Wasser und Basen als Metaphosphorsäure auftritt. BÉCHAMP. $2H.O.C^2H^3O$ (Essigsäure) + $POCl^3$ = $H.O.PO^2$ + HCl + $2C^2H^3O.Cl$. — Salze organischer Säuren bilden entweder phosphors. Salz und das Chlorür oder, bei mehr Salz, das Anhydrid der angewandten Säure. GERHARDT (*Ann. Pharm.* 87, 66; *J. B.* 1852, 442). Nach GERHARDT $3Na.O.C^2H^3O$ + $POCl^3$ = $Na^3.O^3.PO$ + $3C^2H^3O.Cl$ und $6Na.O.C^2H^3O$ + $POCl^3$ = $Na^3.O^3.PO$ + $3NaCl$ + $3(C^2H^3O)^2.O$; nach GEUTHER (*Ann. Pharm.* 123, 113; *J. B.* 1862, 234), da nicht orthophosphors., sondern metaphosphors. Natron entsteht: $3Na.O\,C^2H^3O$ + $POCl^3$ = $C^2H^3O.Cl$ (Chloracetyl) + $(C^2H^3O)^2.O$ (Essigsäureanhydrid) + $2NaCl$ + $Na.O.PO^2$, — und $4Na.O.C^2H^3O$ + $POCl^3$ = $2(C^2H^3O)^2.O$ + $3NaCl$ + $Na.O.PO^2$, — nach BÉCHAMP u. SAINT-PIERRE (*Compt. rend.* 55, 58; *J. B.* 1862, 55) entsteht wenigstens bei Einwirkung des essigs. Silbers Phosphorsäureanhydrid: $3Ag.O.C^2H^3O$ + $2POCl^3$ = $3C^2H^3O.Cl$ + $3AgCl$ + P^2O^5.

Phosphoroxychlorid vereinigt sich mit Chlormagnesium, Chloraluminium und anderen Chlormetallen, mit Zinnchlorid schon beim Vermischen. CASSELMANN.

C. *Chlorphosphonium* oder *Hydrochlor-Phosphorwasserstoff.* — Salzsäure und Phosphorwasserstoffgas wirken auch im Sonnenlichte nicht merklich auf einander; Wasser und selbst Borax absorbiren aus dem Gasgemisch das Salzsäuregas. Aber aus dem mit schwer entzündlichem Phosphorwasserstoff bereiteten Gemisch scheidet Ammoniakwasser, durch welches man es leitet, leicht entzündliches aus. H. ROSE. Dieser Umstand spricht dafür, daß die Gase ohne Verdichtung mit einander zu einer dem Jodphosphonium (1, 2, 312) entsprechenden Verbindung vereinigt waren. Doch läßt sich die Salzsäureverbindung bei —12° nicht verdichten. BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* 68, 431).

Chlor und Schwefel.

A. *Chlorschwefel. Schwefelsalzsäure, salzs. Schwefeloxyd.* — Gepulverter Schwefel absorbirt das Chlorgas schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwicklung, noch schneller wenn man ihn im Chlorgase sublimirt. — Noch bei —90° verbinden sich beide Elemente. DONNY u. MARESKA. (*Compt. rend.* 20, 817; *Ann. Pharm.* 56, 160).

a. *Schwefelchlorür* oder *Halbchlorschwefel. Chlordisulfid.* S^2Cl^2. — *Bildung.* 1. Aus Chlor und Schwefel oder Schwefelmetallen. — 2. Beim Destilliren eines Gemenges von 1 Th. Schwefel mit 9 Th. Zinnchlorür oder 8,5 Th. Quecksilberchlorid. BERZELIUS. — 3. Beim Einwirken von Dreifach-Chlorjod auf Schwefelkohlenstoff, neben Chlorkohlenstoff und Chlorjodschwefel. WEBER (*Pogg.* 128, 459). — 4. Bei Zersetzung des Phosphorchlorids mit Schwefelmetallen (I, 2, 397), des Phosphorsulfochlorids in der Glühhitze oder durch Chlor (I, 2, 412), BAUDRIMONT. CHEVRIER. — 5. Bei Zersetzung des Chlorthionyls mit Phosphorsulfid. CARIUS.

Darstellung. Man leitet trocknes Chlorgas durch gewaschene und getrocknete Schwefelblumen, bis diese größtentheils gelöst sind und befreit

die abgegossene Flüssigkeit vom gelösten Schwefel durch Destillation und Rectificiren, bis der Siedpunct constant geworden ist. H. ROSE. MARCHAND. MITSCHERLICH (*Lehrb.* 1, 67) erhitzt den Schwefel zum beginnenden Sublimiren. — Bei Anwendung feuchten Chlors bilden sich Krystalle von Chlorunterschwefelsäure (I, 2, 409).

Eigenschaften. Dunkelgelbes Oel, welches an der Luft stark raucht, erstickend widrig riecht, sauer, heiß und bitter schmeckt. Der Dampf reizt die Augen zum Thränen. Röthet nach MARTENS, nicht nach H. DAVY, völlig trocknes Lackmuspapier. — Spec. Gew. 1,687 DUMAS, 1,686 MARCHAND, 1,7055 bei 0°. H. KOPP. 1 Vol. Schwefelchlorür bei 0° erfüllt bei t° den Raum $1 + 0{,}0009591\,t - 0{,}000000038185\,t^2 + 0{,}0000000073186\,t^3$. H. KOPP. Siedpunct 136° bei 0,758 CHEVRIER, 137°7 bei 0,7614 HAAGEN (*Pogg.* 131, 121), 138° DUMAS, 138 bis 139° CARIUS, 140°. H. KOPP. — Spec. Gew. des Dampfes 4,70 DUMAS, 4,77. MARCHAND.

			DUMAS, MARCHAND.	H. ROSE.	BUCHHOLZ.		Maß.	Dichte.
2 S	64,1	47,49	47,5	47,46	47,4	Schwefeldampf	2	4,43275
2 Cl	70,9	52,51	52,5	52,98	52,6	Chlorgas	2	4,90029
S^2Cl^2	135,0	100,00	100,0	100,44	100,0	Schwefelchlorürdampf	2	9,33304
							1	4,66652

Zersetzungen. 1. Der Dampf, mit Sauerstoff oder Luft durch ein glühendes Rohr geleitet, verbrennt mit blaugrüner Flamme zu schwefliger Säure, Chlor und Schwefelsäureanhydrid, ohne Chlorthionyl zu bilden. CARIUS. — 2. Das Schwefelchlorür sinkt in Wasser als Oel zu Boden und zersetzt sich langsam in Salzsäure, niederfallenden Schwefel und unterschweflige Säure, welche allmählich in schweflige Säure und Schwefel zerfällt. THOMSON. $2S^2Cl^2 + 2H^2O = 4HCl + SO^2 + 3S$. Zugleich entsteht etwas Schwefelsäure, selbst wenn noch überschüssiger Schwefel vorhanden, BUCHHOLZ, H. ROSE, auch Pentathionsäure (I, 2, 175). FORDOS u. GÉLIS. Noch 10 Tage nach der Zersetzung durch Wasser hält die Flüssigkeit unterschweflige Säure, Silbersalpeter schwarz fällend, der ausgeschiedene Schwefel beträgt 27,74 Proc. des Schwefelchlorürs, also lange nicht 3/4 sämmtlichen Schwefels. H. ROSE. Nach CARIUS, welcher das Schwefelchlorür als *Schwefelsulfochlorid*, SCl^2S, dem Phosphoroxychlorid entsprechend betrachtet, entstehen zunächst Schwefelwasserstoff und schweflige Säure ($S^2Cl^2 + 2H^2O = H^2S + 2HCl + SO^2$), welche sich dann mit einander zerlegen. — 3. Phosphor entzieht dem Schwefelchlorür unter Erhitzung bis zu 40° das Chlor, so daß beim Destilliren Phosphorchlorür übergeht und Schwefel bleibt. GAULTIER DE CLAUBRY (*Ann. Chim. Phys.* 7, 213). Schwefelchlorür löst Phosphor unter Wärmeentwicklung und sehr reichlich zur blaßgelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten viel blaßgelben schwefelhaltigen Phosphor absetzt und beim Erwärmen (bei Anwendung gleicher Maße Schwefelchlorür und Phosphor auch ohne dieses) in explosionsartiges Aufkochen geräth. Setzt man Phosphor in kleinen Stücken zu erwärmtem Schwefelchlorür, so erhitzt sich die Masse, scheidet Schwefel ab und bildet Phosphorchlorür und Phosphorsulfochlorid, tropft man umgekehrt Schwefelchlorür zu überschüssigem geschmolzenem Phosphor, so werden Phosphorchlorür, ein gelbes Sublimat von Schwefelphosphor und zurückbleibender amorpher Phosphor erhalten. WÖHLER u. HILLER. Bei nicht überschüssigem Phosphor sind Phosphorsulfochlorid und Schwefel die einzigen Producte. CHEVRIER. $3S^2Cl^2 + 2P = 2PSCl^3 + 4S$. — Durch sechsstündiges Erhitzen mit Phosphorchlorür auf 160° werden Phosphorsulfochlorid und Phosphorchlorid gebildet. $3PCl^3 + S^2Cl^2 =$

$2PSCl^3 + PCl^5$. Michaelis. — 4. Unter 0° abgekühltes Schwefelchlorür verschluckt den Dampf der wasserfreien Schwefelsäure, bis auf 1 At. Schwefelchlorür 5 At. Schwefelsäure aufgenommen sind, und wird zur bräunlichen. später gelb werdenden Flüssigkeit, aus welcher überschüssig hinzugebrachtes Schwefelsäureanhydrid unverändert krystallisirt. Diese Flüssigkeit entwickelt schon wenige Grade über 0° und heftig bei 10° schweflige Säure, der beim Destilliren Pyrosulfurylchlorid folgt. H. Rose. — Der Dampf des Schwefelchlorürs mit Vitriolöldampf durch ein glühendes Rohr geleitet, liefert Schwefel, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Salzsäure und Chlor. Brault u. Poggiale (*J. Pharm.* 21, 140). — Schwefelwasserstoff zersetzt in Salzsäure und Schwefel. H. Rose. — 5. Jodwasserstoff erzeugt bei gewöhnlicher Temperatur anfangs Salzsäure, Jod- und Jodschwefelkrystalle, endlich Schwefelwasserstoff. Hautefeuille (*Bull. soc. chim.* [2] 7, 198).

5. Metalle zersetzen Schwefelchlorür unter Bildung von Chlormetall und Abscheidung von Schwefel, und zwar nach Baudrimont um so leichter, je flüchtiger das erzeugte Chlormetall ist. Natrium, Magnesium wirken auch beim Sieden nicht, Blattaluminium wirkt bei gelindem Erwärmen lebhaft, es destillirt eine braunrothe Flüssigkeit, auch werden Krystalle, vielleicht von Chlorschwefel-Chloraluminium gebildet. Baudrimont. — Grobgepulvertes Arsen und Antimon, auf welche Metalle man Schwefelchlorür gießt, erhitzen sich und erzeugen ersteres Arsenchlorür und zurückbleibendes Schwefelarsen, letzteres Antimonchlorid, welches beim Destilliren theilweise zu Chlorür wird. Wöhler. Zu 2 At. in 3 At. siedendes Schwefelchlorür eingetragen, bilden sie Arsen- und Antimonchlorür und Schwefel, ein Arsensulfochlorid wird nicht erhalten. Chevrier. $3S^2Cl^2 + 2As = 2AsCl^3 + 6S$. — Zinnfeile wirkt heftig und wird zu Zinnchlorid. Wöhler. Baudrimont. Zink, Eisen, Nickel und Kupfer werden von Schwefelchlorür nur langsam angegriffen. Wöhler. Quecksilber bildet Kalomel oder Quecksilberchlorid und Schwefel, Eisen bildet Eisenchlorid. Baudrimont. — 6. Aus Auripigment, Realgar und schwarzem Schwefelantimon erzeugt Schwefelchlorür Arsenchlorür, Antimonchlorür und Schwefel, es greift Musivgold nicht, Wöhler, oder erst in der Wärme, Baudrimont, an, auch Zinnober wird zersetzt. — 7. Bildet beim Erhitzen mit schwefligs. Kalk Chlormetall und schweflige Säure. Carius.

8. Mit sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen erzeugt Schwefelchlorür unter Abscheidung von Schwefel Chlorverbindungen, Chlorwasserstoffsäure, schweflige Säure und meist auch kleine Mengen organischer Schwefelverbindungen. Zu ungesättigten sauerstofffreien Verbindungen addirt es sich. So wird aus Aethylen Aethylendisulfochlorid (*Suppl.* 248), aus Amylen Amylendisulfochlorid (*Suppl.* 1078) erhalten. Guthrie. — Bei Weingeist sind die Producte Salzsäure, schweflige Säure, Chloräthyl, Schwefligsäureäther, Chlorthionyl und Schwefel, bei Säurehydraten, z. B. Benzoesäure, Salzsäure, schweflige Säure, Schwefel und Chlorbenzoyl, bei Salzen wird auch schwefels. Salz erzeugt, Glycol bildet Aethylenchlorhydrin (*Suppl.* 245), Amylglycol Amylenchlorhydrin (*Suppl.* 1067), Glycerin Dichlorhydrin (*Suppl.* 711). Aber diese Producte sind nicht die primären, vielmehr scheint der Halbchlorschwefel, indem er als Schwefelsulfochlorid wirkt, zunächst Producte zu erzeugen, welche sich mit einander bis auf Spuren weiter zerlegen; z. B. mit Säuren a. $2S^2Cl^2 + 2H.O.C^7H^5O$ (Benzoesäure) $= (C^7H^5O)^2S + H^2S + 2SO.Cl^2$; b. $(C^7H^5O)^2S + H^2S + 2SO.Cl^2 = 2C^7H^5O.Cl + 2HCl + SO^2 + 3S$; — mit Alkoholen a. $S^2Cl^2 + C^2H^5.O.H = C^2H^5.S.H$ (Mercaptan) $+ SO^2Cl^2$; — b. $4C^2H^5.S.H + 3SO.Cl^2 = 2C^2H^5.Cl + (C^2H^5)^2.O^2.SO$ (Schwefligs. Aether) $+ 6S$. Carius.

Verbindungen. Das Schwefelchlorür löst viel Schwefel, in der Wärme eine solche Menge, daß ein Syrup entsteht, aus dem beim Erkalten wochen-

lang Schwefel anschießt. Bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefel gesättigtes Schwefelchlorür ist hellgelb und hält im Ganzen 66,74 Procent Schwefel. H. ROSE. Also etwa 2 At. S. auf 1 At. Cl (Rechn. = 64,3 Proc. S). Die Lösung hat 1,7 spec. Gew. und läßt beim Destilliren, sowie beim Verdunsten an der Luft Schwefel zurück. BUCHHOLZ. BERTHOLLET. — Schwefelchlorür mischt sich leicht mit Schwefelkohlenstoff, A. BERTHOLLET, absorbirt Phosgengas, J. DAVY, und verbindet sich mit einigen Chlormetallen. H. ROSE.

Es löst Jod und Brom, welche Lösungen unter 136° zu sieden beginnen. CHEVRIER. Es verschluckt Chlor und wird zur dunkel rothbraunen Flüssigkeit, welche beim Herausnehmen aus der Kältemischung sogleich Chlor entwickelt und je nach der Temperatur, bei welcher man mit Chlor sättigte, wechselnde Mengen Chlor enthält. Der Gesammtgehalt an Chlor beträgt bei:

20°	6 bis 6°4	0,4 bis —2°5	—6 bis —8°
67,80	69,18	70 bis 70,39	71,67 Proc.,

also mehr als der Formel SCl^2 (68,87 Proc.), und weniger als der SCl^4 (81,61 Proc.) entsprechen würde. CARIUS. S. auch Schwefelchlorid.

b. *Brauner* oder *Einfach-Chlorschwefel. Schwefelchlorid.* — *Darstellung.* 1. Man leitet mehrere Tage trocknes Chlorgas im großen Ueberschuss durch Schwefelblumen, destillirt die Flüssigkeit zwischen 60 und 70° und rectificirt das Destillat, welches Schwefelchlorür beigemischt hält, unter seinem Siedepuncte wiederholt in einem Strome von Chlorgas. DUMAS. SOUBEIRAN (*Ann. Chim. Phys.* 67, 64). — 2. Man sättigt in einer Kältemischung Schwefelchlorür mit Chlor und verdrängt bei derselben Temperatur das überschüssige Chlor durch trockne Kohlensäure, welche mehrere Stunden durchgeleitet wird HÜBNER u. GUEROUT. — 3. Man sättigt Schwefelchlorür zwischen 6 und 20° mit Chlor, wo eine der Formel SCl^2 annähernd entsprechende Menge Chlor aufgenommen wird. CARIUS.

Eigenschaften. Dünne dunkelbraunrothe Flüssigkeit von 1,620 spec. Gew., DUMAS, welche bei —30° nicht gefriert. H. ROSE. Dampft und riecht wie Schwefelchlorür, doch mehr nach Chlor, schmeckt sauer, heiß und bitter. THOMSON. Röthet nach MARTENS (*J. Chim. med.* 13, 430), nicht nach H. DAVY völlig trocknes Lackmuspapier.

			DAVY.	DUMAS.	CARIUS. Bei 6°.	HÜBNER u. GUEROUT.
S	32,07	31,14	30	31,9	31,47	30,5
2 Cl	70,91	68,86	70	68,1	69,18	69,3
SCl^2	102,98	100,00	100	100,0	100,65	99,8

Der braune Chlorschwefel zeigt beim Erhitzen das Verhalten einer Auflösung von Chlor in Schwefelchlorür, er entwickelt in dem Maße wie er sich erwärmt Chlorgas, in dem Schwefelchlorür abdunstet, läßt beim Destilliren weder bei 78°, noch überhaupt unter 138 bis 139° ein constant siedendes Product und bei letzterer Temperatur Schwefelchlorür übergehen. CARIUS. MARCHAND. Auch bei vermindertem Luftdruck ist das Verhalten dasselbe. CHEVRIER. Ebenso ist die von DUMAS gefundene Dampfdichte = 3,7 die eines Gemenges von Schwefelchlorür mit dem gleichen Maß Chlorgas (Rechn. 3,56), und trockne Luft, unter dem Siedpuncte des Schwefelchlorürs durchgeleitet, führt Chlor fort, während Halbchlorschwefel zurückbleibt. Aber beim Zusammenbringen mit Hydraten oder Salzen organischer Säuren werden weder freies Chlor, noch Chlorsubstitu-

tionsproducte erhalten, vielmehr erhellt aus den entstehenden Producten, daß sich dabei zunächst das für sich unbekannte Schwefelchlorid, SCl^4, aus dem braunen Chlorschwefel abspaltet, welches dann auf die organische Substanz einwirkt. CARIUS.

Der braune Chlorschwefel entwickelt im Sonnenlichte Chlorgas bis zum Zerschmettern verschlossener Gefäße. Er zersetzt sich mit Wasser langsam, vorzüglich in Salzsäure und unterschweflige Säure, doch wird auch Schwefel abgeschieden und nach H. ROSE etwas Schwefelsäure erzeugt. Salpetersäure bildet unter heftigem Aufbrausen Salzsäure und Schwefelsäure, THOMSON, wässriges Ammoniak erzeugt Schwefel, Stickgas und Salmiak. DUMAS. Das Verhalten gegen Ammoniakgas s. bei diesem. Kalium verpufft mit rothem Lichte; der Chlorschwefeldampf über glühendes Eisen oder Kupfer geleitet bildet unter Feuererscheinung Chlormetall und Schwefelmetall. DUMAS. — Schwefels. Kali wirkt bei 150 bis 160°, schwefels. Bleioxyd wenig über 100°, es werden viel schweflige Säure, Chlormetall, Chlorsulfuryl, und, falls man nicht zu stark erhitzt, Schwefelchlorür gebildet. CARIUS. Also bewirkt das Chlorid SCl^4 die Zersetzungen: $SCl^4 + M^2.O^2.SO^2 = SO^2 + 2MCl + SO^2.Cl^2$. CARIUS.

Sauerstoffhaltige organische Verbindungen werden durch braunen Chlorschwefel meist leichter als durch Schwefelchlorür zersetzt; die Einwirkung erlischt, wenn das im braunen Chlorschwefel vorhandene oder aus ihm entstehende Schwefelchlorid, SCl^4, zur Wirkung gelangt ist, erst bei höherer Temperatur beginnt das erzeugte Schwefelchlorür ($3SCl^2 = SCl^4 + S^2Cl^2$) zu wirken. CARIUS. Ungesättigte sauerstofffreie Verbindungen nehmen den braunen Chlorschwefel als Ganzes auf, so Aethylen und Amylen unter Bildung von Aethylenbichlorosulfid (*Suppl.* 249) und Amylenbichlorosulfid (*Suppl.* 1078). GUTHRIE. Es werden erzeugt a. durch Weingeist bei möglichst gemäßigter Einwirkung: Salzsäure, schweflige Säure, Chloräthyl, Chlorthionyl (und Schwefelchlorür): $SCl^4 + C^2H^5.O.H = HCl + C^2H^5.Cl + SO.Cl^2$; letzteres, nur in kleiner Menge unverändert auftretend, wirkt auf ein 2 At. Weingeist: $SO.Cl^2 + C^2H^5.O.H. = HCl + SO^2 + C^2H^5.Cl$; — b. durch Säurehydrate (Benzoesäure): Salzsäure, schweflige Säure, Chlorbenzoyl und Chlorthionyl: $SCl^4 + H.O.C^7H^5O = HCl + C^7H^5O.Cl + SO.Cl^2$; und ferner $SO.Cl^2 + H.O.C^7H^5O = HCl + SO^2 + C^7H^6O.Cl$; — c. durch Salze (essigs. Natron) nach HEINTZ (*Pogg.* 98, 458) schwefels. Natron, Kochsalz, Schwefel und wasserfreie Essigsäure, doch sind dies secundäre Producte, wahrscheinlich wirken Salze den Säurehydraten analog. CARIUS; — d. durch ameisens. Baryt (*Suppl.* 8).

Verbindung des für sich nicht bekannten Chlorschwefels SCl^4 mit Zinnchlorid (III, 134).

B. *Thionylchlorid* oder *Chlorthionyl*. $SO.Cl^2$. — *Bildung*. 1. Durch Vereinigung von Unterchlorigsäureanhydrid mit Schwefel. WURTZ. Da Schwefel auf das gasförmige oder flüssige Anhydrid sehr lebhaft einwirkt und selbst Explosionen hervorruft, so vertheilt man den Schwefel in Schwefelchlorür und leitet bei −12° Unterchlorigsäuredampf ein, nicht bis zum Verschwinden allen Schwefels. Das erzeugte Chlorthionyl ist vom Schwefelchlorür leicht durch fractionirte Destillation zu trennen. WURTZ. — 2. Durch Einwirkung von Unterchlorigsäureanhydrid auf schwefelhaltigen, WURTZ, und reinen Schwefelkohlenstoff. SCHÜTZENBERGER. $3Cl^2O + CS^2 = 2SOCl^2 + COCl^2$. — 3. Aus Phosphorchlorid und schwefliger Säure, SCHIFF, Sulfurylchlorid, MICHAELIS, schwefligs., CARIUS, oder unterschwefels. Salzen. KR. Auch viele schwefelhaltige organische Verbindungen, als Isäthionsäure, Aethylschwefelsäure (CARIUS' äthylschweflige Säure), Sulfobenzoylchlorid

bilden mit Phosphorchlorid Chlorthionyl und sind dann als Abkömmlinge der schwefligen Säure zu betrachten. CARIUS. S. auch CARIUS (*J. pr. Chem.* [2] 2, 262). — 4. Aus Phosphoroxychlorid und schwefligs. Salzen. CARIUS. — 5. Bei der Einwirkung von Schwefelchlorid auf Weingeist oder Säurehydrate; wird nur zum kleinen Theil als solches erhalten, meist weiter zersetzt. CARIUS.

Darstellung. Man leitet schweflige Säure über Phosphorchlorid und trennt das bei 82° siedende Chlorthionyl von dem bei 110° siedenden Phosphoroxychlorid durch fractionirte Destillation. SCHIFF. Bei mindestens 1 Kilo Phosphorchlorid gelingt es leicht, das Chlorthionyl zu isoliren, wenn man in der zu rectificirenden Flüssigkeit Gehalt an Salzsäure oder schwefliger Säure vermeidet. CARIUS. Um das durch Absorption von Chlor oder schwefliger Säure gelb gefärbte Chlorthionyl farblos zu erhalten, erhitzt man am Rückflußkühler und verwirft das Erstübergehende. MICHAELIS.

Eigenschaften. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, deren erstickender Geruch an schweflige Säure erinnert. Spec. Gew. bei 0° = 1,675, WURTZ, Siedpunct 78° bei 0,746 M., WURTZ, gegen 82°. CARIUS.

			WURTZ.	CARIUS.	SCHIFF.
S	32,07	26,95	26,21	26,40	26,40
O	16	13,46			
2 Cl	70,91	59,59	59,58		
$SOCl^2$	118,98	100,00			

Zersetzt sich mit Wasser, leichter noch mit Alkalien, in Salzsäure und schweflige Säure, SCHIFF; warmes Wasser oder nicht mehr als ein gleiches Maß Wasser bilden auch Schwefel und Schwefelsäure. CARIUS. — Phosphorsulfid wirkt erst bei 150° unter Bildung von Schwefelchlorür und Phosphorsäureanhydrid. $5SOCl^2 + P^2S^5 = 5S^2Cl^2 + P^2O^5$. CARIUS. Phosphorchlorür bewirkt bei 160° langsame, aber vollständige Zersetzung in Phosphorchlorid, Phosphoroxychlorid und Phosphorsulfochlorid. $3PCl^3 + SOCl^2 = PCl^5 + POCl^3 + PSCl^3$. MICHAELIS. — Zersetzung durch Selenoxychlorid s. bei diesem. — Wirkt auf organische Verbindungen meist dem Phosphoroxychlorid entsprechend, so bildet Chlorthionyl mit Weingeist Salzsäure und Schwefligäthyläther, mit Methylalkohol auch Chlormethyl und methylschweflige Säure, mit Säurehydraten und Salzen die Chloride der Säureradicale, Salzsäure oder Chlormetall und schweflige Säure. CARIUS.

C. *Sulfurylchlorid* oder *Chlorsulfuryl. Chlorschwefelsäure, Chlorsulfoxyl, Schwefelsäurechlorid, Disulfuryloxychlorid, Zweifach-schwefelsaurer Dreifach-Chlorschwefel der fünften Auflage.* $SO^2.Cl^2$. — Ein Gemenge von Chlor und Schwefligsäuregas nach gleichen Maßen bildet im Junisonnenlichte nach einigen Stunden Nebel und verdichtet sich in einigen Tagen größtentheils zu einer Flüssigkeit, welche durch Destillation über Quecksilber bei gewechselter Vorlage (da das zuerst Uebergehende schweflige Säure hält) gereinigt wird. Sonnenlicht des Septembers, Glühhitze oder Platinschwamm bewirken die Verdichtung nicht, aber ein getrocknetes Gemenge von schwefliger Säure und Elaylgas mit Chlor gemengt, verdichtet sich leicht zu einem Gemenge von Zweifach-Chloräthylen und Chlorsulfuryl. REGNAULT. Bildet sich nach WILLIAMSON und H. SCHIFF beim Einwirken von Phosphorchlorid auf wasserfreie Schwefelsäure oder Vitriolöl, MICHAELIS bestreitet diese Bildungsweisen und erhielt so, oder durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Chlorwasserstoffschwefelsäure Pyrosulfurylchlorid. Nach CARIUS beim Erhitzen von Phosphorchlorid oder Phosphoroxychlorid mit schwefels. Salzen, insbesondere mit schwefels.

Bleioxyd, auch so erhielt Michaelis kein Sulfurylchlorid, so daß nach ihm Schwefelsäure überhaupt die Bildung nicht bewirken kann. Nach Carius (*Ann. Pharm.* 106, 307; 122, 73; 131, 165) ferner beim Einwirken von Phosphorchlorid auf Benzoschwefelsäure, Acetschwefelsäurechlorid, überhaupt auf Abkömmlinge der Schwefelsäure, sowie beim Einwirken von Schwefelchlorid auf schwefels. Salze.

Farblose Flüssigkeit von 1,659 spec. Gew. bei 20°, siedet bei 77° (gegen 73° Carius); spec. Gew. des Dampfes = 4,665. Regnault. — Zersetzt sich mit Wasser unter starker Wärmeentwicklung in Salzsäure und Schwefelsäure, aber lässt sich über gebranntem Kalk oder Baryt ohne Zersetzung destilliren. Regnault. Wenig Wasser bildet Chlorwasserstoffschwefelsäure und Salzsäure, Vitriolöl nur erstere Verbindung. $SO^2.Cl^2 + H^2.O^2.SO^2 = 2H.O.SO^2.Cl$. Phosphorchlorid bewirkt allmähliche Zersetzung in Chlorthionyl, Phosphoroxychlorid und Chlor. Michaelis. Ammoniakgas zersetzt in Salmiak und Sulfamid. Regnault. Zersetzung durch Weingeist (IV, 587). Verbindung mit Zinnoxychlorid (III, 135).

			Carius.		Maß.	Dichte.
S	32,07	23,76	23,62	S-Damp.	1	2,2164
2 O	32	23,71		O-Gas	2	2,2112
2 Cl	70,91	52,53	52,93	Cl-Gas	2	4,9003
$SO^2.Cl^2$	134,98	100,00		Sulfurylchlorid	2	9,3279
					1	4,6639

D. *Chlorwasserstoffschwefelsäure* oder *Schwefelsäuremonochlorhydrin. Hydrochlorschwefelsäure, Chlorschwefelsäure, Schwefelsäureoxychlorür.* $H.O.SO^2.Cl$.
Bildung. Aus Chlor und etwas feuchter schwefliger Säure bei Rothgluth und Gegenwart von Platin. Railton. — Beim Einwirken von Salzsäure auf wasserfreie Schwefelsäure. Williamson. — Aus Vitriolöl beim Einwirken von Phosphorchlorür, Phosphorchlorid (Vgl. I, 2, 395) oder Phosphoroxychlorid, Williamson, Williams, Michaelis, auch von Chlor oder Chlorschwefel. Williamson. — Aus Chlorsulfuryl durch feuchte Luft (*Odlings Handb.* 1, 171), durch wenig Wasser oder durch Vitriolöl. Michaelis.

Man läßt Phosphorchlorid allmählich in rauchende Schwefelsäure fallen, bis unter starker Wärmeentwicklung und Auftreten von Salzsäuregas die Säure sich in 2 Schichten theilt. Beträgt die obere $^2/_3$ des Ganzen, so destillirt man, wobei viel Salzsäure entweicht, bei 140 bis 160° das Meiste übergeht und Phosphorsäure bleibt. Das Destillat ist nicht von constantem Siedpuncte und nicht frei von Phosphorchlorid zu erhalten, welches sich reichlicher in den gegen 155° siedenden Antheilen, als in den leichter flüchtigen findet. Baumstark. 1 At. Phosphorchlorid mit etwas mehr als 3 At. Vitriolöl liefert die größte Ausbeute, wendet man viel überschüssiges Vitriolöl an, so bilden sich fast nur wasserfreie und rauchende Schwefelsäure. Williams. Auch Michaelis wendet 3 At. Vitriolöl auf 1 At. Phosphorchlorid an, da bei gleichen Atomen ein Gemenge von Chlorwasserstoffschwefelsäure mit Pyrosulfurylchlorid erhalten wird, oder Er erwärmt 1 At. Vitriolöl mit 2 At. Phosphoroxychlorid, oder 3 At. Vitriolöl mit 2 At. Phosphorchlorür. Dewar u. Cranston (*Chem. News* 22, 174; *Bull. soc. chim.* [2] 13, 131) sättigen sehr conc. rauchende Schwefelsäure bei 120° mit Salzsäuregas.

Farblose, nach Baumstark schwach gelbe Flüssigkeit von stechendem Geruch, welche etwas an der Luft raucht und auf die Haut gebracht stark ätzend wirkt. Baumstark. Spec. Gew. 1,776 bei 18°. Michaelis. Siedpunct gegen 145° Williamson, bei 158°4 (corr.) Michaelis. Zerfällt beim Sieden theilweis in Salzsäure und Schwefelsäureanhydrid. Williamson. Dampfdichte 4,09 bis 4,12 Baumstark (Rechn. 4,026); bei 216°, also 71° über dem Siedpunct = 2,27. Williams.

			Baumstark.					Williamson.	Williams.
			150-152°.	152-154°.	Oder:				
S	32	27,52	26,6	26,3	SO^3	80	68,71	69,40	69,20
H	1	0,86			HCl	36,5	31,29	30,61	30,72
Cl	35,5	30,43	29,8	30,0					
3 O	48	41,19							
$H.O.SO^2.Cl$	116,5	100,00				116,5	100,00	100,01	99,92

Zersetzungen. Jeder Tropfen in kaltes Wasser fallend erzeugt explosionsartiges Geräusch, wie wasserfreie Schwefelsäure, und zersetzt sich sofort in Salzsäure und Schwefelsäure. Michaelis. Williamson. — Vitriolöl zersetzt zu Salzsäure und rauchender Schwefelsäure. $H.O.SO^2.Cl + H^2.O^2.SO^2 = HCl + H^2.O^2.S^2O^5$. Williams. — Phosphorchlorid bildet mit 2 At. Chlorwasserstoffschwefelsäure Pyrosulfurylchlorid, Salzsäure und Phosphoroxychlorid ($2H.O.SO^2.Cl + PCl^5 = S^2O^5.Cl^2 + 2HCl + POCl^3$), mit gleichen At. Chlor, schweflige Säure, Salzsäure und Phosphoroxychlorid. Michaelis. — Löst Kochsalz beim Erwärmen unter Entwicklung von Salzsäure und Bildung von chlorschwefels. Natron, $Na.O.SO^2.Cl$. Entwickelt aus Salpeter farblosen Dampf, welcher wie Königswasser riecht und mit Wasser Salpetersäure und Salzsäure bildet, wohl Chloruntersalpetersäure, NO^2Cl. Williamson. — Beim Schmelzen mit gesättigt schwefels. Kali werden Salzsäure und pyroschwefels. Kali gebildet. H. Schiff (*Ann. Pharm.* 126, 167; *J. B.* 1863, 119). $K^2.O^2.SO^2 + H.O.SO^2.Cl = K^2.O^2.S^2O^5 + HCl$. — Mischt sich nicht mit Schwefelkohlenstoff, bei 100° vereinigen sich beide Schichten, es wird Schwefel abgeschieden und beim Oeffnen entweichen Salzsäure, schweflige Säure und Kohlenoxysulfid. $CS^2 + H.O.SO^2.Cl = HCl + SO^2 + COS + S$. Dewar u. Cranston. Bildet mit 1 At. Weingeist Salzsäure und theerartige Producte, mit 2 At. Weingeist Aetherschwefelsäure und Schwefelsäureäthyläther; mit Essigsäure Salzsäure, Glycolschwefligsäure und Disulfometholsäure, Baumstark, mit Chloroform Salzsäure und die Zersetzungsproducte der trichlormethylschwefligen Säure, nämlich Chlorkohlenoxyd, Salzsäure und schweflige Säure. Dewar u. Cranston. Verwandelt organische Säuren meist unter Bildung von Salzsäure in Sulfosäuren, zuweilen wird dabei auch ein Wasserrest ausgeschieden. Armstrong (*Deutsche Ges. Ber.* 4, 356).

E. *Pyrosulfurylchlorid.* $S^2O^5Cl^2 = Cl.SO^2.O.SO^2.Cl$. *Fünffach-schwefels. Dreifachchlorschwefel* der Ed. 5. *Monochlorschwefelsäure*, Rosenstiehl, *Schwefelsäureoxychlorid. Pyroschwefelsäurechlorid.* Von H. Rose entdeckt.

Bildung. Aus Schwefelsäureanhydrid 1. beim Einwirken von Schwefelchlorür, H. Rose; 2. beim Erhitzen mit Kochsalz, Rosenstiehl; 3. mit den Chlorkohlenstoffen CCl^4, Schützenberger, Armstrong, C^2Cl^6, Armstrong, Prudhomme, mit Chloroform. Armstrong. Die Gleichungen sind: 1. $5SO^3 + S^2Cl^2 = S^2O^5.Cl^2 + 5SO^2$. — 2. $2NaCl + 4SO^3 = S^2O^5.Cl^2 + Na^2.O^2.S^2O^5$. — 3. $CCl^4 + 2SO^3 = S^2O^5.Cl^2 + CO.Cl^2$; bei Anwendung von C^2Cl^6 treten Phosgen, schweflige Säure, Armstrong, Vierfach-gechlortes Aldehyd, Pyrosulfurylchlorid und wenig schweflige Säure, Prudhomme; bei Chloroform Kohlenoxyd, Chlorwasserstoffschwefelsäure und andere Producte auf. Armstrong. — Ferner beim Einwirken von Phosphorchlorid auf 2 At. Schwefelsäureanhydrid, oder auf 2 At. Chlorwasserstoffschwefelsäure, oder, neben der zunächst gebildeten Chlorwasserstoffschwefelsäure, auf 1 At. Vitriolöl. — Beim Erhitzen von 2 At. Phosphoroxychlorid mit 6 At. Schwefelsäureanhydrid auf 160°, wobei wasserfreie Phosphorsäure zurückbleibt. Michaelis. Vgl. auch I, 2, 395.

Darstellung. 1. Man trägt in 2 At. völlig wasserfreies Schwefelsäureanhydrid 1 At. Phosphorchlorid, beschleunigt die in der Kälte langsam verlaufende Einwirkung durch schwaches Erwärmen, und fractionirt, um vom Phosphoroxychlorid zu trennen. MICHAELIS. — 2. Man bringt frisch geschmolzenes und gepulvertes Kochsalz in eine Retorte, welche wasserfreie Schwefelsäure enthält, destillirt bis zum völligen Schmelzen des Rückstandes und rectificirt über Kochsalz. ROSENSTIEHL. — 3. Man leitet in Schwefelchlorür, welches mit Hülfe einer Kältemischung abgekühlt ist, den Dampf der wasserfreien Schwefelsäure, welcher reichlich verschluckt wird, erwärmt allmählich, wo anfangs viel schweflige Säure entweicht, hierauf je nach den angewandten Mengen, entweder Schwefelchlorür oder Schwefelsäureanhydrid übergeht, dann unter und bei 145° Pyrosulfurylchlorid folgt. Es wird durch Rectificiren gereinigt. Oder man fügt zu 20 bis 30 Maß rauchendem Vitriolöl 1 Maß möglichst mit Chlor gesättigten Chlorschwefel und destillirt das dunkelbraune Gemisch, sammt der aufschwimmenden helleren Schicht. H. ROSE.

Eigenschaften. Farblose, dickflüssige, leicht bewegliche, ARMSTRONG, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Spec. Gew. 1,818 bei 20° H. ROSE, 1,819 bei 18° MICHAELIS, 1,762 ROSENSTIEHL; Siedpunct 145° H. ROSE, 146° (corr.) MICHAELIS, 145 bis 150° ROSENSTIEHL, 141 bis 145° ARMSTRONG, 130° SCHÜTZENBERGER. — Raucht an der Luft, doch weniger als wasserfreie Schwefelsäure, riecht flüchtigen Chloriden ähnlich, durchaus nicht nach schwefliger Säure. ROSE. ROSENSTIEHL.

			H. ROSE.	ROSENSTIEHL.	ARMSTRONG. a.	ARMSTRONG. b.
2 S	64,1	29,81	30,35	29,80	29,5	28,8
2 Cl	70,9	32,98	31,50	33,27	32,8	32,4
5 O	80	37,21				
$S^2O^5.Cl^2$	215,0	100,00				

a aus Chlorkohlenstoff CCl^4, b aus Chloroform. ARMSTRONG.

Zersetzungen. 1. Der Dampf zersetzt sich noch nicht bei 217°, je stärker aber die Röhre glüht, durch welche er geleitet wird, ein desto größerer Theil zerfällt in Chlor, schweflige Säure und Schwefelsäureanhydrid, so daß der übergegangenen unzersetzt gebliebenen Verbindung eine immer größere Menge Schwefelsäure beigemischt ist. H. ROSE. Ein Theil der wasserfreien Schwefelsäure vereinigt sich mit dem übergegangenen Pyroschwefelsäurechlorid zu einer unter 100° siedenden Flüssigkeit, welche im trocknen Kohlensäurestrom in ihre Bestandtheile zerfällt. ARMSTRONG. Dampfdichte 4,329 bis 4,586. H. ROSE, 3,76 ROSENSTIEHL, bei 202° = 5,66 (Rechn. für 2 Volum 14,89, für 4 V. 7,44, für 6 V. 4,96) also tritt schon bei 200° fast vollständige Zersetzung ein. Nicht aber Zers. in Sulfurylchlorid und Schwefelsäureanhydrid, wie LIEBEN (*Rep. Chim. pure* 4, 90) nach ROSENSTIEHL's Dampfdichtebestimmung vermuthete. — 2. Sinkt in Wasser in Oeltropfen nieder und zersetzt sich damit langsam und ohne Geräusch im Laufe mehrerer Stunden in Schwefelsäure und Salzsäure. H. ROSE. ARMSTRONG. MICHAELIS. Nach SCHÜTZENBERGER und ROSENSTIEHL zersetzt Wasser sehr lebhaft unter Zischen. — Zerfällt mit Phosphorchlorid in schweflige Säure, Chlor und Phosphoroxychlorid. ARMSTRONG. MICHAELIS. — 4. Bildet mit Kochsalz unter starker Wärmeentwicklung eine feste, durchscheinende, nicht mehr rauchende Masse, aus welcher bei der Destillation ein Theil un-

zersetztes Pyroschwefelsäurechlorid mit Chlor gemengt entweicht, während sich der andere mit dem Kochsalz in Chlor, schweflige Säure und pyroschwefels. Natron zersetzt. H. ROSE. — 5. Absorbirt Ammoniak unter Erhitzung und wird zur weißen trocknen Masse, deren Lösung in Wasser gleiche At. Salmiak und wasserfreies schwefels. Ammoniak enthält. H. ROSE. — 6. Entwickelt aus mangans. Salzen Chlor, aus chromsauren Salzen Chromacichlorid, bildet mit essigs. Natron Chloracetyl und verkohlt organische Stoffe. ROSENSTIEHL.

Pyroschwefelsäurechlorid mischt sich mit Schwefelsäureanhydrid, welches letztere beim Destilliren zuerst übergeht. — Es absorbirt Chlorgas und bildet eine grüngelbe, stark nach Chlor riechende Flüssigkeit, welche bei 25° das Chlor unter Schäumen verliert. H. ROSE.

F. *Schwefelsaure unterchlorige Säure.* $Cl^2O,4SO^3$. — Leitet man zu 5 bis 6 Gr. wasserfreier Schwefelsäure Unterchlorigsäuregas, so erwärmt sich die Schwefelsäure und zerfließt zur dunkelrothen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu rothen, der Chromsäure ähnlichen Nadeln gesteht. Sie schmelzen bei 55°, verpuffen beim Erhitzen, zerfallen mit Wasser in wässrige unterchlorige Säure und Schwefelsäure und oxydiren organische Verbindungen unter Erglühen. Jod entwickelt Chlor und bildet Jodsäure. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* 53, 538; *J. B.* 1861, 142).

G. *Chlorunterschwefelsäure* von MILLON, $S^2O^3Cl^4$. Früher von MILLON (*Compt. rend.* 6, 207; *J. pr. Chem.* 16, 57) und MARCHAND (*J. pr. Chem.* 22, 507) als *krystallisirter Chlorschwefel* beschrieben. *Schwefels. Zweifach-Chlorschwefel* der Ed. 5 dieses Handb. — Bildet sich, wenn nicht völlig getrocknetes Chlor im großen Ueberschuß auf Schwefel oder Chlorschwefel einwirkt, daher auch gelegentlich bei Darstellung von Chlorschwefel (I, 2, 401). MILLON. CARIUS. Tropft man Schwefelchlorür in eine mit feuchtem Chlor gefüllte Flasche, so bedecken sich die Wandungen mit farblosen Krystallen dieser Verbindung.

Darstellung. Man bringt in ein 4 bis 5 Liter fassendes, mit feuchtem Chlor gefülltes Gefäß 20 bis 30 Gr. mit Chlor gesättigten Chlorschwefel, dann 2 bis 3 Gr. Wasser, schüttelt, erkältet 5 Stunden in einer Kältemischung, leitet nochmals feuchtes Chlor ein, erkältet wieder und wiederholt diese Operationen, bis der Chlorschwefel zur Krystallmasse geworden ist. Um diese Krystalle, denen Chlorschwefel und etwas Schwefelsäure anhängt, zu reinigen, leitet man 10 bis 12 Stunden einen trocknen Chlorstrom ein und erhitzt dabei die Krystalle, bis sie in den oberen Theil des Gefäßes sublimiren.

Feine Nadeln oder breite rhomboïdale Blätter, welche sich in Berührung mit Wasser, verdünnten Säuren oder Weingeist mit größter Heftigkeit zersetzen. Im trocknen zugeschmolzenen Glasrohr 2 bis 3 Monate aufbewahrt, werden sie weich, teigig und zerfließen endlich zur farblosen oder schwach gelben leicht beweglichen Flüssigkeit, welche bei —18° nicht wieder gesteht. Diese hiernach mit den Krystallen isomere Flüssigkeit sinkt in Wasser, verdünnten Säuren oder Weingeist unter und zersetzt sich mit ihnen ruhig unter Bildung von schwefliger Säure, Schwefelsäure und Salzsäure. MILLON (*Ann. Chim. Phys.* [3] 29, 327; *Ann. Pharm.* 76, 235; *J. B.* 1850, 275). Dieselben Producte, und, falls Chlorschwefel anhängt, etwas Schwefel und unterschweflige Säure werden bei Zersetzung der Krystalle mit Wasser gebildet. — Die Krystalle lösen sich in erwärmtem Schwefelchlorür, dasselbe dunkler färbend. CARIUS.

			Millon.	
2 S	64,1	25,24	27,05	26,13
3 O	48	18,91		
4 Cl	141,8	55,85	54,06	55,02
$S^2O^3Cl^4$	253,9	100,00		

H. *Sulfurylchlorid mit Schwefelsäureanhydrid?* — Läßt man von Chlorschwefel, welcher mit Chlorgas möglichst gesättigt ist, den Dampf der wasserfreien Schwefelsäure absorbiren, bis sich endlich ein Theil des Schwefelsäureanhydrids in Krystallen ausscheidet, so gesteht auch die flüssige Masse beim Aufbewahren völlig zu glänzenden Krystallen, welche sich jahrelang, auch bei Sommerwärme, unverändert erhalten. Sie rauchen an der Luft, explodiren auf Wasser geworfen und bilden dabei Schwefelsäure und Salzsäure. Sie halten 36,23 Proc. Schwefel, 7,56 Chlor und sind nach Rose SCl^6, $30SO^3$, eine Verbindung des höchsten Schwefelchlorids mit Schwefelsäure. H. Rose (*Pogg.* 85, 510; *Ann. Pharm.* 84, 235; *J. B.* 1852, 350).

J. *Chlorschwefelkohlenstoff* oder *Sulfocarbonylchlorid.* $CSCl^2$. — *Bildung.* 1. Beim Einwirken von Chlor auf Schwefelkohlenstoff. Kolbe. Chlor wirkt auf eine siedende Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff sehr lebhaft, Chlorschwefel, Chlorkohlenstoff und Sulfocarbonylchlorid erzeugend. H. Müller (*Chem. Soc. J.* 15, 41; *J. B.* 1862, 414). — Nicht beim Einwirken von Phosphorchlorid auf Schwefelkohlenstoff. Rathke (*Zeitschr. Chem.* [2] 6, 57). Gegen Carius. — 2. Beim Hindurchleiten eines Gemenges von Schwefelwasserstoff und Chlorkohlenstoff, CCl^4, durch eine schwach rothglühende Röhre, wobei zugleich Salzsäure auftritt. $CCl^4 + H^2S = CSCl^2 + 2HCl$. Kolbe. — 3. Beim Erhitzen gleicher Atome Schwefel und Chlorkohlenstoff auf 180 bis 200° bilden sich unter anderen Producten Chlorschwefelkohlenstoff und Schwefelchlorür. Gustavson. (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 989).

Bringt man einige Gramm Schwefelkohlenstoff in eine mit trocknem Chlor gefüllte Flasche und läßt im Dunkeln oder im Sonnenlichte einige Tage verschlossen stehen, so verdichten sich beide zu einem tiefgelben Gemenge von Chlorschwefelkohlenstoff und Schwefelchlorid, aus welchem Wasser die erstere Verbindung als Oel scheidet. Sie wird durch Destilliren mit Wasser und etwas Magnesia gereinigt, aber nicht völlig frei von Schwefelchlorid erhalten. Kolbe. Durch Zusammenstellen von Schwefelkohlenstoff mit Braunstein und Salzsäure, rascher bei Zusatz von wenig Jod, und Destilliren nach einer oder mehreren Wochen wird ein gelbes Oel erhalten, dem Krystalle von Trichlormethylsulfonchlorid, $CSCl^4O^2$, folgen. Das Oel liefert nach dem Waschen, Entwässern mit gebranntem Kalk und Rectificiren neben später folgenden anderen Producten ein unter 80° übergehendes Gemenge von Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff und Sulfocarbonylchlorid, welches durch Letzteres rothgelb gefärbt und phosgenartig riechend wird. Es ist nicht durch fractionirte Destillation zu trennen, aber verräth seinen Gehalt an Sulfocarbonylchlorid beim Zusammenbringen mit Anilin, wobei es Phenylsenföl und salzs. Anilin, mit conc. wässrigem schwefligs. Kali, wobei es das Salz $K^3.O^3.CHS^2O^6$ bildet. Rathke (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 858).

Der nicht völlig reine Chlorschwefelkohlenstoff ist eine gelbe, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, welche stark riecht und die Augen reizt. Spec. Gew. 1,46; Siedpunct 70°. — Wird weder durch Wasser, noch durch Säuren zersetzt, auch nicht durch rauchende Salpetersäure. Kalilauge zersetzt langsam in Schwefelkalium, kohlens. Kali und Chlorkohlenstoff. $2CSCl^2 + 6K.O.H = 2K^2S + K^2.O^2.CO + CCl^4 + 3H^2O$. Kolbe. (*Ann. Pharm.* 45, 53).

			Kolbe.
C	12	10,43	10,72
S	32,1	27,91	32,16
2 Cl	70,9	61,66	56,76
$CSCl^2$	115,0	100,00	99,64

Kolbe's Product hielt noch Schwefelkohlenstoff.

K. *Chlorschwefelphosphor.*

a. *Phosphorsulfochlorid.* *Schwefelphosphorchlorid.* $PSCl^3$. — *Bildung.* 1. Aus Phosphorchlorür durch Erhitzen mit Schwefel auf 130°, L. Henry (*Deutsche Ges. Ber.* 2, 638); durch Erhitzen mit Thionylchlorür oder Schwefelchlorür auf 160°, neben Phosphorchlorid, im ersteren Falle auch neben Phosphoroxychlorid. Michaelis. — 2. Aus Phosphorchlorid durch Zusammenschmelzen mit Phosphorsulfid, Weber; durch Einwirken von Schwefelwasserstoff, Serullas; von Schwefelkohlenstoff, Carius (*Ann. Pharm.* 112, 193), $CS^2 + 2PCl^5 = CCl^4 + 2PSCl^3$, Rathke (*Zeitschr. Chem.* [2] 6, 57); von organischen Schwefelverbindungen. Gerhardt. — Durch Ueberleiten von Phosphorchloriddampf über glühende Schwefelmetalle, Weber, Baudrimont, über Schwefelcyankalium. Schiff.. — Durch Erhitzen von Phosphorchlorid mit Schwefel und Zersetzen der erhaltenen Krystalle mit Wasser. Baudrimont. Vgl. I, 2, 394. — 3. Aus Phosphoroxychlorid durch Erhitzen mit Phosphorsulfid auf 150°. Carius (*Ann. Pharm.* 106, 307). — 4. Durch Erhitzen von Schwefelchlorür mit Phosphor. Wöhler u. Hiller. (*Ann. Pharm.* 93, 274; *J. B.* 1855, 301).

Darstellung. 1. Man fügt zu aus 30 Gr. Phosphor bereitetem Phosphorchlorid allmählich fein gepulvertes Schwefelantimon, welches anfangs langsam, dann wenn die Masse flüssig geworden, rascher einwirkt, so daß Abkühlen nöthig wird. Nachdem durch häufiges Umschütteln die Zersetzung erfolgt ist und ein Theil des Schwefelantimons überschüssig geblieben, wird destillirt, wo zwischen 125 und 135° der Chlorschwefelphosphor, vermischt mit Antimonchlorür, Phosphoroxychlorid und Arsenchlorür, übergeht. Da namentlich das Antimonchlorür auch durch wiederholtes Rectificiren nicht getrennt werden kann, vermischt man das eiskalte Destillat mit wässrigem auf $^1/_{20}$ verdünnten Schwefelnatrium, schüttelt, decantirt, entwässert mit Chlorcalcium, filtrirt durch Asbest und destillirt. Baudrimont. — 2. Man erhitzt in einem 7 bis 8 Liter fassenden Ballon 3 At. Chlorschwefel zum Sieden und fügt unter Umschütteln, und indem man die jedesmal eintretende Reaction sich beenden läßt, 2 At. Phosphor in kleinen Stücken hinzu. Die entstandene gelbe Lösung von Schwefel in Phosphorsulfochlorid wird unter Beseitigung des unter 125° übergehenden Antheils destillirt. Chevrier. v. Flemming (*Ann. Pharm.* 145, 56) reinigt noch durch Schütteln mit wenig Wasser, Abheben der wässrigen Flüssigkeit und Rectificiren, wobei anfangs wasserhaltiges, dann reines Phosphorsulfochlorid übergeht.

Eigenschaften. Farblose, stark lichtbrechende, leicht bewegliche Flüssigkeit von scharfem und reizendem Geruch, die Augen angreifend. Stößt an der Luft Nebel aus. Spec. Gew. 1,631 bei 22°, Baudrimont, 1,636 bei 22°. Chevrier. Siedpunct 125° Serullas, 126 bis 127° Cahours, 125 bis 128° L. Henry, 124°25 Baudrimont, 124°5 bei 0,75 Chevrier. Dampfdichte 5,963 bei 168°, 5,879 bei 244°, 5,878 bei 298°, Cahours; 5,90 Chevrier. — Röthet Chloraluminium nicht. Weber. Wird durch den elektrischen Strom nicht zersetzt. Chevrier.

			CARIUS.	v. FLEMMING.		Maß.	Dichte.
P	31	18,29	17,88	18,48	Phosphordampf	1/2	2,1421
S	32	18,93	18,69	18,97	Schwefeldampf	1	2,2137
3 Cl	106,4	62,78	63,31	63,05	Chlorgas	3	7,3504
$PSCl^3$	169,4	100,00	99,88	100,50	Phosphorsulfochlorid	2	11,6062
						1	5,8031

Zersetzungen. 1. Der Dampf, durch ein glühendes Rohr geleitet, zersetzt sich meist in Schwefelchlorür, Phosphorchlorür und Schwefel. — Der Dampf brennt schwer und bildet mit Sauerstoff ein wenig explosives Gemisch. CHEVRIER. — 2. Sinkt in Wasser unter und zerfällt in einigen Tagen, rascher beim Erwärmen, in Salzsäure, Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff. SERULLAS. — 3. Durch Destillation mit Phosphor werden Phosphorchlorür und ein gelbes Sublimat von Schwefelphosphor gebildet. WÖHLER u. HILLER. — 4. Der Dampf mit überschüssigem Schwefelwasserstoff durch ein glühendes Rohr geleitet, bildet Salzsäure und Phosphorsulfid, er bildet mit Antimonsulfür und mit Quecksilbersulfid bei Rothgluth Chlormetall und Schwefelphosphormetall. BAUDRIMONT. — 5. Jod wirkt nicht ein, WURTZ, Chlor bildet Schwefelchlorür und Phosphorchlorid. BAUDRIMONT. 6. Salpetersäure oxydirt schon in der Kälte (nach BAUDRIMONT erst beim Erwärmen). CHEVRIER. — Einwirkung des Ammoniaks s. bei diesem.

7. Metalle wirken in der Kälte nicht ein, beim Sieden erzeugt Quecksilber Chlormetall, wenig Phosphormetall und Schwefel. Kalium und Natrium werden selbst bei Siedhitze nicht angegriffen, aber tropft man Phosphorsulfochlorid auf das geschmolzene Metall, so entstehen unter Feuererscheinung, beim Kalium mit Explosion, Chlormetall, Phosphormetall und Schwefel. CHEVRIER. — 9. Natronlauge bileet schwefelphosphors. Natron. (I, 2, 245) und Chlornatrium, WURTZ, CLOËZ (*Compt. rend.* 24, 388), doch wird etwas Schwefel abgeschieden und etwas phosphors. Natron gebildet. CHEVRIER. Dieselbe Zersetzung wie Natronlauge, aber unter Abscheidung von Manganhyperoxyd bewirken übermangans. Kali, welches durch Phosphorsulfochlorid sogleich entfärbt wird, und Kupferoxydhydrat. Gelbes Quecksilberoxyd wird schon in der Kälte, rothes Quecksilberoxyd und Silberoxyd werden erst beim Erwärmen angegriffen, im ersteren Falle sublimirt Quecksilberchlorid und bleibt schwefelphosphors. Quecksilberoxyd. CHEVRIER. — 10. Bei der lebhaften Einwirkung von Phorphorsulfochlorid auf Methylalkohol, Aethylalkohol und der langsamer verlaufenden auf Amylalkohol werden Methyl-, Aethyl- und Amylsulfoxyphosphorsäure, Salzsäure und das Chlorür des angewandten Alkohols gebildet ($PSCl^3 + 3C^2H^5.O.H = C^2H^5.H^2.O^3.PS + 2C^2H^5.Cl + HCl$), Natriumalkoholat erzeugt Aethylsulfoxyphosphorsäureäther. $PSCl^3 + 3Na.O.C^2H^5 = (C^2H^5)^3.O^3.PS + 3NaCl$. CLOËZ. (*Compt. rend.* 24, 388, 44, 482). CHEVRIER.

Löst besonders in der Wärme etwas überschüssigen Phosphor und Schwefel, welche sich beim Erkalten größtentheils ausscheiden und beim Destilliren zurückbleiben. SERULLAS. Löst Jodoform und mischt sich mit Schwefelkohlenstoff. BAUDRIMONT.

b. *Chlorschwefelphosphor* PS^2Cl^5. — Man erhitzt 3 Th. Phosphorchlorid mit 1 Th. Schwefel (3,25 und 1 Th., BAUDRIMONT) zum Schmelzen, läßt nach einiger Zeit erkalten, wo Krystalle von Phosphorchlorid mit Phosphorsulfochlorid verunreinigt anschießen, gießt die Flüssigkeit von diesen ab, destillirt und rectificirt sie, bis sie unter 125° übergeht. — Blaßgelbe, leicht bewegliche, lichtbrechende Flüssig-

keit von schwachem saurem Geruch und schwerer als Wasser. Verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur, siedet gegen 118° und erstarrt nicht bei —17°. Dampfdichte = 5,5. Entwickelt in Berührung mit Wasser Geruch nach Phosphorsulfochlorid, nach einigen Stunden bleibt phosphorhaltiger Schwefel zurück, während Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure, zugleich mit einer schwefel- und phosphorhaltigen Säure in Lösung gehen. Löst sich in wässrigen Alkalien bis auf orangefarbene Flocken und Schwefel mit vorübergehend dunkelrother Farbe. Wasserstoff verändert auch bei Siedhitze nicht, Schwefelwasserstoff scheidet Schwefel ab; Salpetersäure, Weingeist, Aether, Terpentinöl greifen heftig an, auch Metalle zersetzen in der Kälte oder beim Erwärmen. — Löst viel Phosphor, Schwefel, Jod, Phosphorchlorid und mischt sich mit Schwefelkohlenstoff. Gladstone (*Chem. Soc. Qu. J.* 3, 5; *Ann. Pharm.* 74, 88; *J. B.* 1850, 276).

			Gladstone.
P	31	11,39	12,2
2 S	64	23,50	23,8
5 Cl	177,3	65,11	64,7
PS^2Cl^5	272,3	100,00	100,7

Gerhardt (*Traité* 4, 823) hält die Verbindung für ein Gemenge von Chlorschwefel und Phosphorsulfochlorid, doch gelang es Baudrimont (*Ann. Chim. Phys.* [4] 2, 8) nicht, sie durch fractionirte Destillation zu zerlegen. S. auch I_1 2, 394.

c. *Chlorschwefelphosphor* PS^5Cl^2. — Bildet sich neben Salzsäure, wenn Phosphorwasserstoff zu Schwefelchlorür geleitet wird. $5S^2Cl^2 + 2PH^3 = 2PS^5Cl^2 + 6HCl$. — Gelblicher, sehr zäher Syrup, welcher unter Wasser langsam weiß wird, 44,43 Proc. feinvertheilten Schwefel abscheidet und Geruch nach Schwefelwasserstoff entwickelt. Wird durch rauchende Salpetersäure unter Bildung von Schwefelsäure und Phosphorsäure oxydirt. H. Rose.

Chlor und Selen.

A. *Chlorselen.* — Selen, über welches man Chlorgas leitet, zerfließt anfangs unter Erhitzung zu braunem Selenchlorür, welches durch mehr Chlor in festes weißes Selenchlorid verwandelt wird. — Durch mehr Selen, so lange sich dasselbe löst, wird das Chlorid wieder zu braunem Selenchlorür.

a. *Selenchlorür* oder *Halb-Chlorselen.* Se^2Cl^2. — Entsteht auch beim Einwirken von Phosphorchlorid auf Selen, Selenantimon oder Phosphorselenid, von Phosphorchlorür auf Selenchlorid, Baudrimont; auf Selenoxychlorid oder auf überschüssige selenige Säure. Michaelis. Beim Einwirken von Selen auf Chlorschwefel, bei überschüssigem Selen bleibt Selenschwefel. Rathke. — Durchsichtiges braungelbes Oel, schwerer als Wasser; verdampfbar. — Zersetzt sich mit Wasser langsam in Salzsäure, selenige Säure und Selen, welches noch lange ein wenig Chlor und damit eine ölige Consistenz behält. Berzelius. $2SeCl^2 + 2H^2O = SeO^2 + 3Se + 4HCl$. — Phosphor scheidet aus Selenchlorür Selen ab und bildet Phosphorchlorür, Phosphorchlorid bildet eine gelbe, in der Hitze rothe Verbindung, kein Phosphorselenchlorid. Baudrimont. Löst in der Wärme reichlich alle Modificationen des Selens, die dickflüssige Lösung scheidet beim Erkalten das gelöste Selen nur langsam in schwarzen, in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Massen aus. Rathke (*Ann. Pharm.* 152, 181). Sacc's oberflächliche Analysen (*Ann. Chim. Phys.* [3] 23, 124).

b. *Selenchlorid*, *Selentetrachlorid*, früher *Zweifach-Chlorselen.* $SeCl^4$. *Bildung.* I, 2, 413. Beim Erhitzen eines selens. Salzes mit Kochsalz und Vitriolöl geht Selenchlorid mit freiem Chlor, dann ein Gemenge von seleniger

Säure mit Schwefelsäure über; eine der Selensäure entsprechende Chlorverbindung wird nicht erhalten. H. ROSE (*Pogg.* 27, 575). Auch beim Abdampfen von seleniger Säure mit Salzsäure bildet sich viel Selenchlorid. RATHKE. Beim Einwirken von Chlorthionyl oder Phosphorchlorür auf Selenoxychlorid (s. dieses), von Phosphorchlorid auf selenige Säure, wobei zuerst Selenoxychlorid und Phosphoroxychlorid gebildet werden. Auch diese letzteren zusammengebracht, bilden Selenchlorid und Phosphorsäureanhydrid. MICHAELIS. Beim Ueberleiten von Phosphorchlorid über rothglühendes Selenblei. BAUDRIMONT.

Man mischt zu 13 Th. Phosphorchlorid allmählich und das Ende der jedesmal erfolgenden Einwirkung abwartend, 7 Th. Selenigsäureanhydrid. erhitzt die flüssig gewordene Masse, bis sie völlig fest geworden und entfernt das erzeugte Phosphoroxychlorid durch Einleiten von Kohlensäure und Erwärmen. Der Rückstand, stärker erhitzt, liefert ein Sublimat von Selenchlorid, während geschmolzene wasserfreie Phosphorsäure zurückbleibt. Aus dem abdestillirten Phosphoroxychlorid krystallisirt mit übergegangenem Selenchlorid nach einigem Stehen. MICHAELIS.

Weiße feste Masse, welche sich leichter als a. in gelben Dämpfen verflüchtigt, vor dem Verdampfen nicht schmilzt, sondern nur zusammenschrumpft und sich an kältere Körper in kleinen weißen Krystallen anlegt. die sich bei weiterem Sublimiren zur dichten, beim Erkalten rissig werdenden Masse vereinigen. BERZELIUS. — Bildet mit Wasser unter Wärmeentwicklung und schwachem Aufbrausen eine wasserhelle Lösung von Salzsäure und seleniger Säure ($SeCl^4 + 2H^2O = SeO^2 + 4HCl$), BERZELIUS (*Ann. Chim. Phys.* 9, 225); wenig Wasser oder feuchte Luft erzeugt zuerst Selenoxychlorid. R. WEBER. — Phosphor erzeugt Chlorphosphor-Selenchlorid, oder wenn er im Ueberschuss vorhanden ist, Selen und Phosphorchlorür, BAUDRIMONT; trockne schweflige Säure wirkt auch in der Hitze nicht ein, Schwefelwasserstoff bildet Salzsäure und Selenschwefel; selenige Säure erzeugt Selenoxychlorid. R. WEBER. Phosphorchlorid vereinigt sich mit Selenchlorid zu Chlorphosphor-Selenchlorid, $2PCl^5,SeCl^4$; dieselbe Verbindung wird auch zugleich mit Selenchlorür durch Phosphorchlorür gebildet. BAUDRIMONT. Arsenige Säure bildet beim Erwärmen Arsenchlorür und andere Producte. R. WEBER. Durch trocknes Ammoniakgas werden Salmiak, Selen, Stickgas und Wasserstoffgas gebildet, nur wenn das Ammoniakgas stark verdünnt und das Selenchlorid stark erkältet ist, entsteht auch Stickstoffselen. ESPENSCHIED (*Ann. Pharm.* 113, 101; *J. B.* 1859, 91). Selenchlorid löst sich nicht in Schwefelkohlenstoff. — Es löst sich in heißem Phosphoroxychlorid und krystallisirt daraus in glänzenden Würfeln. MICHAELIS.

B. *Selenoxychlorid* oder *Selenylchlorür*. $SeOCl^2$. — Bildet sich beim Einwirken von feuchter Luft oder von seleniger Säure auf Selentetrachlorid. R. WEBER; vorübergehend beim Einwirken von Phosphoroxychlorid auf selenige Säure. MICHAELIS. — Man bringt in ein unten zugeschmolzenes Glasrohr zu unterst Selenchlorid, darüber etwas mehr als die aequivalente Menge sublimirter seleniger Säure, biegt zum Knie, schmelzt zu und läßt beide Substanzen auf einander einwirken, indem man den Dampf des Selenchlorids über die erwärmte selenige Säure leitet. Das übergegangene Selenoxychlorid wird durch Zurückgießen und Rectificiren gereinigt. WEBER. —

Gelbliche, an feuchter Luft rauchende Flüssigkeit, WEBER, welche unter 0° zu farblosen, bei 10° wieder schmelzbaren Krystallen gesteht. MICHAELIS. Spec. Gew. 2,44 WEBER, 2,443 MICHAELIS, Siedpunct 179°5 MICHAELIS, gegen 220°. WEBER. — Zerfällt mit Wasser in Salzsäure und selenige Säure. WEBER. Phosphorchlorür wirkt sehr heftig und bildet Selenchlorid, auch röthet sich die Flüssigkeit durch Bildung von Selenchlorür. ($3SeOCl^2 + 3PCl^3 = SeCl^4 + Se^2Cl^2 + 3POCl^3$); Phosphoroxychlorid erzeugt Selenchlorid und Phosphorsäureanhydrid. MICHAELIS. Beim Vermischen mit Chlorthionyl wird unter Entwicklung von schwefliger Säure Selenchlorid gebildet. $SeOCl^2 + SOCl^2 = SeCl^4 + SO^2$. MICHAELIS. Ammoniak, welches man zu erkältetem und dadurch fest gewordenen Selenoxychlorid leitet, wirkt anfangs wenig und erzeugt dann unter Schmelzen, Röthung, Erhitzung der Masse und Entweichen von Stickgas und Salmiaknebeln ein festes schwarzrothes Gemenge von Selen, seleniger Säure und Salmiak. $6SeOCl^2 + 16NH^3 = 3Se + 3SeO^2 + 12NH^4Cl + 4N$. MICHAELIS. Verb. von Selenoxychlorid mit Zinnchlorid (III, 135).

			R. WEBER.
Se	79,4	47,75	48,37
O	16	9,62	
2 Cl	70,9	42,63	42,30
$SeOCl^2$	166,3	100,00	

C. *Schwefelsaures Selenchlorid?* — Selenchlorid verschluckt in der Kälte wenig die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure, das Gemisch beider Körper zerfließt in der Wärme langsam ohne Entwicklung von schwefliger Säure oder von Chlor zum dicken grüngelben Syrup, wobei die überschüssige Schwefelsäure krystallisch bleibt. Beim Destilliren dieses Syrups geht zuerst die überschüssige Schwefelsäure über; der Rückstand in der Retorte gesteht beim Erkalten zur weißen Krystallmasse. Wird diese stärker erhitzt, so schmilzt sie zur hellbraunen Flüssigkeit, entwickelt unter Freiwerden von Chlor, nicht von schwefliger Säure, rothgelben, der Untersalpetersäure ähnlichen Dampf, welcher sich zum farblosen Syrup, dann zur weißen, wachsähnlichen Masse verdichtet, die durch Rectificiren von anhängendem Chlor befreit wird. Sie siedet jetzt ohne Zersetzung constant bei 187°, hält im Mittel 12,89 Proc. Schwefel, 36,89 Chlor und ist nach H. ROSE als $2(SCl^6,5SO^3)$, $5(SeCl^4,SeO^2)$ zu betrachten. — Sie zerfließt schnell an der Luft mit Geruch nach Salzsäure, löst sich leicht, ohne in Oeltropfen niederzusinken, in Wasser; die meist durch etwas Selen getrübte Lösung hält Salzsäure, Schwefelsäure und selenige Säure. H. ROSE. (*Pogg.* 44, 315; *Berz. J. B.* 19, 204). BERZELIUS (*Lehrb.*, 5. Aufl., 2, 219) hält diesen Körper für schwefels. Selenchlorid, $SO^3,SeCl^4$, mit anhängender Schwefelsäure.

Ein dem Phosphorsulfochlorid entsprechendes *Phosphorselenchlorid*, $PSeCl^3$, wird nicht erhalten, weder durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Selenchlorür, noch von Phosphorchlorid auf Phosphorselenid, PSe^5, auf Antimonselenür, rothglühendes Selenblei, noch von Phosphor auf Selenchlorür oder Selenchlorid. BAUDRIMONT.

D. *Chlorphosphor-Selenchlorid.* $2PCl^5,SeCl^4$. — 1. Sublimirt als in der Hitze rothe, beim Erkalten orangegelbe Masse beim Erhitzen von 2 At. Phosphorchlorid mit 1 At. Selenchlorid. Ein Ueberschuß eines oder des anderen Bestandtheils bleibt unverbunden. — 2. Bildet sich neben Selenchlorür beim Einwirken von Phosphorchlorür auf Selenchlorid ($6PCl^3 + 7SeCl^4 = 3(2PCl^5,SeCl^4) + 2Se^2Cl^2$); neben Phosphorchlorür beim Einwirken von nicht überschüssigem Phosphor auf Selenchlorid. — Nicht krystallische, unter Druck schmelzbare Masse, welche gegen 220° verdampft. — Raucht an feuchter Luft und zischt beim Eintragen in Wasser, ohne Selen abzuscheiden. BAUDRIMONT.

Chlor und Jod.

A. *Chlorjod.* — Trocknes Jod absorbirt rasch das Chlorgas unter bis zu 100° steigender Temperaturerhöhung und bildet bei vorwaltendem Jod rothbraunes Einfach-Chlorjod, bei vorwaltendem Chlor Dreifach-Chlorjod. — Auch bei —90° vereinigt sich Chlor mit Jod. DONNY u. MARESKA (*Compt. rend.* 20, 817; *Ann. Pharm.* 56, 160).

a. *Einfach-Chlorjod.* JCl. — 1. Man leitet über trocknes Jod nur so lange trocknes Chlorgas, bis es völlig flüssig geworden ist. — 2. Man kocht Jod mit conc. überschüssigem Königswasser, verdünnt mit Wasser und schüttelt mit Aether. Beim Verdunsten des Aethers bleibt das Einfach-Chlorjod zurück. BUNSEN. — 3. Man destillirt 1 Th. Jod mit 4 Th. chlors. Kali. BERZELIUS. SCHÜTZENBERGER. Vergl. I, 2, 371 und Jodstickstoff.

Das so erhaltene Einfach-Chlorjod ist ein rothbraunes Oel, GAY-LUSSAC, welches falls es überschüssiges Jod hält lange flüssig bleibt, im reinen Zustande in der Kälte krystallisch gesteht. Durch Destilliren und Auffangen des zwischen 100 und 102° übergehenden Antheils wird es, auch bei Gegenwart von überschüssigem Jod im Rohproduct, in Krystallen erhalten. SCHÜTZENBERGER. J. TRAPP hielt zur Darstellung der Krystalle, welche Er für eine besondere Modification hielt, Einleiten von Chlor in stark erhitztes Jod für nothwendig.

Eigenschaften. Hyacinthrothe, durchsichtige, oft mehr als zolllange Säulen und Tafeln, welche bei 25°, TRAPP, bei 30°, SCHÜTZENBERGER, schmelzen und bei 25° wieder fest werden. Bleibt im zugeschmolzenen Rohr auch in der Kälte flüssig, aber erstarrt dann unter Wärmeentwicklung sogleich beim Oeffnen. SCHÜTZENBERGER. Riecht stechend nach Chlor und Jod, GAY-LUSSAC; reizt die Augen heftig, KANE; schmeckt schwach sauer, stark zusammenziehend und beißend. BERZELIUS. Färbt die Haut dunkelgelb und erregt Schmerzen. KANE. Entfärbt Indiglösung, GAY-LUSSAC, und Lackmus; bläut Stärkmehl nicht. A. VOGEL.

			BUNSEN (u. COHN). Flüssig.	TRAPP. Flüssig.	TRAPP. Krystallisirt.	SCHÜTZENBERGER. Krystall.
J	127	78,15	77,85	78,18	76,47	78,52
Cl	35,5	21,85	22,15	21,82	23,53	21,48
JCl	162,5	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Das Einfach-Chlorjod läßt nach KANE beim Erwärmen Dreifach-Chlorjod verdunsten, während Jod bleibt; nach SCHÜTZENBERGER ist es unverändert destillirbar. — 2. Sinkt in Wasser als Oel zu Boden, scheidet Jod ab und erzeugt Jodsäure und Salzsäure. TRAPP. SCHÜTZENBERGER. Dabei nimmt das Wasser eine durch Aether ausziehbare Verbindung auf, aus welcher Kalihydrat Jod scheidet. SCHÜTZENBERGER. Das flüssige Chlorjod von GAY-LUSSAC zerfließt an der Luft und löst sich leicht in Wasser, welcher Lösung Aether nach DUMAS unverändertes Chlorjod entzieht. Auch aus BUNSEN's Darstellungsweise scheint zu folgen, daß sich Einfach-Chlorjod unverändert in Wasser lösen kann. — 3. Schwefelwasserstoffwasser und wässrige schweflige Säure schwärzen das Chlorjod durch Abscheidung von Jod, A. VOGEL (*Kastn. Arch.* 10, 119), welches bei Anwendung von schwefliger Säure durch mehr schweflige Säure verschwindet. HENRY. — 4. Die conc. Lösung bildet mit Bleihyperoxyd, Kupferoxyd oder Quecksilberoxyd Chlor- und Jodmetall unter Ausscheidung

von etwas Jod und Entwicklung von viel Sauerstoffgas. KANE. — 5. Wässrige fixe Alkalien erzeugen Chlormetall, jodsaures Alkali und freies Jod, welches sich im überschüssigen Alkali zu Jodmetall und jodsaurem Alkali löst. GAY-LUSSAC. $6K.O.H + 5JCl = 5KCl + K.O.JO^2 + 4J + 3H^2O$. S. auch GRÜNEBERG (*J. pr. Chem.* 60, 172), welcher chlors. Kali und Jod erhielt. — 6. Einfach-Chlorjod bildet mit wässrigem Ammoniak Salmiak und Jodstickstoffammoniak. MITSCHERLICH. BUNSEN. — 7. Aus seiner conc. Lösung fällt Sublimatlösung Jodquecksilber, während Dreifach-Chlorjod gelöst bleibt, KANE; wenig Zinnchlorür fällt Jod, welches durch mehr Zinnchlorür in glänzende gelbe Nadeln von Zinnjodür verwandelt wird. KANE. — 8. Es zersetzt unter Entwicklung von Chlor die Sauerstoffsäuren des Chlors und deren Salze, namentlich die unterchlorige Säure und ihre Salze sehr lebhaft, Chlorsäure und chlors. Salze rasch in der Wärme. Dabei werden Jodsäure und jods. Salze erzeugt. L. HENRY (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 892).

Einfach-Chlorjod löst sich in Weingeist mit sattgelber Farbe. — Es bildet mit Aethylengas Jod und Zweifach-Chloräthylen, GEUTHER (*Suppl.* 150); mit Jodäthyl Chloräthyl und Jod, GEUTHER, mit Zweifach-Jodäthylen Chlorjodäthylen (*Suppl.* 195), SIMPSON, nach GEUTHER Zweifach-Chloräthylen und Jod. Es bildet, zu 1 At. auf essigsaures Natron einwirkend, essigs. Jod; falls es im Ueberschuß einwirkt, zersetzt es das essigs. Salz unter Bildung von Chlormethyl und Ausscheidung von Jod. SCHÜTZENBERGER (*Suppl.* 176; s. auch *Suppl.* 788). Auf der sich stetig wiederholenden Bildung und Zersetzung von Einfach-Chlorjod beruht die leichter erfolgende Wirkung des Chlors auf organische Verbindungen, z. B. auf Essigsäure, bei Gegenwart von Jod. Vergl. *Suppl.* 345. — Das wässrige Einfach-Chlorjod fällt die salzs. Salze einiger organischen Alkaloide. TILDEN (*Chem. Soc. J.* [2] 4, 145; *J. B.* 1866, 416).

b. *Dreifach-Chlorjod.* JCl^3. — 1. Durch Zusammenbringen von Jod mit überschüssigem Chlor, welches man mehrere Stunden lang über das gelinde erwärmte Jod leitet. — 2. Durch Zersetzung von Jodsäure mit Salzsäure, und zwar sowohl beim Eintragen von gepulverter Jodsäure in trocknes Salzsäuregas, wo unter Wärmeentwicklung und Aufkochen geschmolzenes Chlorjod in langen Nadeln krystallisirt, SERULLAS, DITTE (*Ann. Pharm.* 156, 335); wie auch unter Entwicklung von Chlorgas beim Vermischen von Jodsäurekrystallen mit conc. wässriger Salzsäure. SOUBEIRAN. Verdünnte Salzsäure, mit Jodsäure gemischt, wird sogleich gelb und läßt auf Zusatz von Vitriolöl Dreifach-Chlorjod fallen, SERULLAS, während sich Chlorgas entwickelt. SOUBEIRAN. — 3. Durch Erhitzen von Einfach-Chlorjod? s. oben. — 4. Fällt man wässriges Einfach-Chlorjod durch Sublimat und destillirt die vom Jodquecksilber abgegossene Flüssigkeit, so geht Dreifach-Chlorjod mit dem Wasser über. KANE. — 5. Fünffach-Bromjod bildet mit Phosphorchlorür Dreifach-Chlorjod und Phosphorbromid. GLADSTONE.

Eigenschaften. Pomeranzengelbe lange Nadeln, SERULLAS, welche sich beim Aufbewahren in große durchsichtige rhombische Tafeln umwandeln. J. TRAPP. Nach LENSSEN u. LÖWENTHAL farblos. Schmilzt bei 25°, TRAPP, zwischen 20 und 25° unter Entwicklung von Chlorgas, welches es beim Erkalten wieder aufnimmt. SERULLAS. Riecht durchdringend stechend, zu Thränen und Husten reizend, schmeckt adstringirend und etwas sauer.

			KANE.	TRAPP.	
J	127	54,39	54,34	53,16	55,04
3 Cl	106,5	45,61	45,66	46,84	44,96
JCl^3	233,5	100,00	100,00	100,00	100,00

Das Dreifach-Chlorjod löst sich schwieriger als das Einfach-Chlorjod in Wasser, die Lösung ist sattgelb, stark sauer und riecht sehr schwach. Diese Lösung hält, wie es scheint, um so mehr unverändertes Dreifach-Chlorjod, je concentrirter sie ist, und andererseits einen um so größeren Theil zu Salzsäure, Jodsäure und Einfach-Chlorjod zersetzt, je mehr Wasser zugegen. $4JCl^3 + 5H^2O = 10HCl + J^2O^5 + 2JCl$. Eine dem wässrigen Dreifach-Chlorjod gleichende Lösung erhält man, wenn man durch 1 Th. Jod, welches in 4 Th. Wasser vertheilt und kalt gehalten wird, Chlorgas bis zur Sättigung leitet und hierauf das überschüssige Chlor durch einen Luftstrom entfernt. Die möglichst mit Chlor gesättigte Lösung ist lebhaft gelb und hält auf 1 At. Jod etwas über 3 At. Chlor, weil das Wasser etwas Salzsäure und Jodsäure erzeugt hat. SOUBEIRAN. SERULLAS.

a. Befeuchtet man Dreifach-Chlorjod mit sehr wenig Wasser oder mit wässrigem Dreifach-Chlorjod, so scheidet sich etwas Jodsäure ab, deren Menge bei Zusatz von Weingeist sehr zunimmt. Vergl. I, 2, 294. — Schüttelt man die tief braun gefärbte wässrige Lösung mit viel Aether, so nimmt dieser Einfach- und Dreifach-Chlorjod auf, obgleich letzteres, falls es allein vorhanden, der wässrigen Lösung nicht durch Aether entzogen wird. SERULLAS. — b. Die conc. wässrige Lösung ist nicht durch weingeistiges Chininsulfat fällbar, aus der verdünnten scheidet sich jods. Chinin. SERULLAS. S. ferner I, 2, 289.

Aus der wässrigen, selbst aus der verdünnten Lösung fällt Vitriolöl, welches man unter Abkühlung allmählich zufügt, Dreifach-Chlorjod als weiße käsige Masse, welche darauf pomeranzengelb und dichter wird. Sie löst sich beim Erwärmen des Gemisches, scheidet sich beim Erkalten wieder ab; beim Destilliren des Gemisches geht das Dreifach-Chlorjod über. SERULLAS.

Phosphor wirkt auf Dreifach-Chlorjod heftig ein, setzt Jod in Freiheit und bildet eine in der Hitze in Phosphorchlorür und Jod zerfallende Verbindung. GLADSTONE.

Das wässrige Dreifach-Chlorjod, mit einem fixen Alkali neutralisirt, liefert Chlormetalle, jods. Salz und einen Niederschlag von Jod, welcher sich in überschüssigem Alkali zu Jodmetall und jods. Salz löst. GAY-LUSSAC. LIEBIG. $5JCl^3 + 9K^2O = 15KCl + 3K.O.JO^2 + 2J$. Die braune wässrige Lösung wird durch überschüssiges kohlens. Natron hellgelb und zeigt dann die Reactionen der unterjodigen Säure (I, 2, 289). LENSSEN u. LÖWENTHAL. Weingeistiges Dreifach-Chlorjod fällt aus weingeistigem Kali ein Gemenge von Chlorkalium und jods. Kali, während Jodkalium und Jodoform (IV, 265) gelöst bleiben. SERULLAS. Es verhält sich wie Einfach-Chlorjod gegen die Sauerstoffsäuren des Chlors und ihre Salze. HENRY. — Mit wenig Silberoxyd geschüttelt, liefert das wässrige Dreifach-Chlorjod Chlorsilber und Jodsäure, bei mehr Silberoxyd ist jods. Silberoxyd, SERULLAS, und bei überschüssigem Silberoxyd und Siedhitze überjods. Silberoxyd, J. PHILIPP (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 4), beigemengt. — Silberblättchen verwandeln sich in wässrigem Dreifach-Chlorjod in Chlorsilber und Jodsilber. SERULLAS. Wässriges Dreifach-Chlorjod giebt mit weniger wässrigem Zinnchlorür einen Niederschlag von Jod, welcher sich in mehr Zinnchlorür löst, ohne daß Nadeln von Zinnjodür anschießen. KANE. — Das Chlorjod zersetzt (auch bei Gegenwart von Wasser) den Schwefelkohlenstoff unter heftiger Wärmeentwicklung, die tief braune Flüssigkeit enthält Chlorschwefel, flüssigen Chlorkohlenstoff und

Chlorjodschwefel. R. Weber. — Es bildet mit Weingeist eine gelbe Lösung, welche beim Destilliren Chloral und Essigäther liefert, J. Trapp; es entfärbt Indiglösung, Gay-Lussac; seine wässrige Lösung röthet Chloroform nicht, R. Weber, und bläut Stärke nicht, außer bei Zusatz von Zinnchlorür; aber an Benzol, Lenssen u. Löwenthal, an Schwefelkohlenstoff, welcher Zersetzung bewirkt, R. Weber, giebt sie Jod ab.

c. *Vierfach-Chlorjod.* JCl^4. — Scheidet sich zuweilen aus flüssigem Einfach-Chlorjod beim Aufbewahren, wohl indem außerdem Jod frei wird. $4JCl = JCl^4 + 3J$. — Rothe, gut ausgebildete kleine Oktaeder, die an der Luft sehr begierig Wasser anziehen. Kämmerer (*J. pr. Chem.* 83, 83; *J. B.* 1861, 139).

			Kämmerer.
J	127	47,21	45,70
4 Cl	142	52,79	49,73
JCl^4	269	100,00	95,43

Das Fehlende ist anhängendes Wasser.

Trocknes Jod läßt sich nicht mit 5 At. Chlor verbinden, Liebig; auch in 4 bis 10 Th. Wasser vertheiltes Jod nimmt nur etwas über 3 At. Chlor auf. Ist aber das Jod in größeren Mengen Wasser, z. B. in 20 Th. vertheilt, so werden 5 At. Chlor gebunden, die Flüssigkeit ist farblos oder nur durch überschüssiges Chlor, welches sich durch Luft austreiben läßt, gelb gefärbt; sie zeigt das Verhalten einer Lösung von Jodsäure in wässriger Salzsäure. Liebig, Soubeiran, L. Thompson. — Das Gemisch von Salzsäure und Jodsäure riecht schwach nach Chlor, entfärbt Indiglösung langsam, Gay-Lussac; beim Destilliren läßt es anfangs Salzsäure übergehen, aber mit der weiteren Concentration entsteht eine gelbe Lösung von Dreifach-Chlorjod. L. Thompson.

B. *Chlorphosphor-Einfach-Chlorjod.* — Bildet sich beim Einwirken 1. von Phosphorchlorid auf Einfach- oder Dreifach-Chlorjod, im letzteren Falle unter Freiwerden von Chlor ($PCl^5 + JCl^3 = PCl^5,JCl + 2Cl$); — 2. von Phosphorchlorür auf Dreifach-Chlorjod; — 3. von Jod auf Phosphorchlorid. $3PCl^5 + 2J = 2(PCl^5,JCl) + PCl^3$. Die Vereinigung erfolgt bei 1 oder 2 mit heftiger Wärmeentwicklung. Man reinigt durch mehrstündiges Erhitzen auf 170° und sublimirt bei 200°. — Schön orangegelbe Nadeln und Blätter, oder, falls bei der Darstellung stärker als angegeben erhitzt wurde, amorphe geschmolzene Masse. Riecht stechend, wirkt auf die Haut sehr kaustisch und zerstörend. Dampfdichte = 4,993 gegen 260° (Rechn. falls die Verbindung als Dampf besteht = 12,8; falls sie, wie wahrscheinlich, in PCl^3, Cl^2 und JCl zerfällt = 4,268. Kr.). — Raucht an feuchter Luft und zerfließt sehr rasch; Wasser erzeugt Phosphorsäure, Salzsäure und Chlorjod. Baudrimont.

			Baudrimont. Mittel.
P	31	8,35	7,64
6 Cl	213	57,41	56,42
J	127	34,24	34,61
PCl^5,JCl	371	100,00	98,67

C. *Chlorjodschwefel.* $SJCl^7 = SCl^4,JCl^3$. — Bildet sich 1. beim Eintragen von Dreifach-Chlorjod in Schwefelkohlenstoff, wobei zugleich flüssiger Chlorkohlenstoff und Chlorschwefel gebildet werden. — 2. Beim Einleiten von Chlor in jodhaltigen Schwefelkohlenstoff. — 3. Die beim Einwirken von Chlor auf ein Gemenge von 1 Th. Jod und 2 Th. Schwefel entstehenden Krystalle sind gleichfalls diese Verbindung. R. Weber. — Man leitet Chlor in die Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff, bis die anfangs tief violettrothe

Flüssigkeit durch dunkelbraun weinroth geworden, läßt erkalten, bringt die von der Mutterlauge getrennten Krystalle in ein weites, zur Spitze auslaufendes Glasrohr und leitet Chlorgas über, bis sie nicht mehr an den Wandungen haften. In gleicher Weise werden die nach (3) erhaltenen Krystalle gereinigt. R. Weber. — Orangerothe, wie saures chroms. Kali gefärbte, flächenreiche Säulen, im zugeschmolzenen Rohr zur braunen Flüssigkeit schmelzbar, aus welcher etwas Dreifach-Chlorjod sublimirt. Zerfällt beim Erhitzen im offenen Rohr in Chlor, Chlorjod und Chlorschwefel. Zerfließt rasch an der Luft und zersetzt sich mit Wasser unter Zischen und Abscheidung von Schwefel; verdünnte Salpetersäure löst zur klaren Flüssigkeit. Zersetzt sich mit Schwefelkohlenstoff. R. Weber (*Pogg.* 128, 459; *J. B.* 1866, 138).

			Weber.		
			a.	b.	Jaillard.
S	32	7,87	8,26	8,30	4,90
J	127	31,17	31,09	31,25	42,88
7 Cl	248,5	60,96	60,47	60,67	
SCl^4,JCl^3	407,5	100,00	99,82	100,22	

a nach (1), b nach (3) erhalten. Nach letzterer Weise waren auch Jaillard's Krystalle dargestellt, denen Er (*Compt. rend.* 50, 149; *Ann. Chim. Phys.* [3] 59, 454) die Formel $SCl^2,2JCl^3$ gab.

Chlor und Brom.

A. *Chlorbrom.* — Chlor vereinigt sich selbst bei —90° mit Brom. Donny u. Mareska (*Compt. rend.* 20, 817; *Ann. Pharm.* 56, 160). Man leitet Chlorgas durch Brom und verdichtet den sich entwickelnden Dampf durch eine Kältemischung. — Rothgelbe, sehr dünne und flüchtige Flüssigkeit, welche dunkelgelbe, zu Thränen reizende Dämpfe entwickelt. — Metalle verbrennen darin zu Chlor- und zu Brommetall. Balard.

Chlorbromhydrat. — Bildet sich beim Erkälten von Chlorbrom mit Wasser unter 0°, oder beim Einleiten von Chlor in mit Wasser bedecktes Brom, wodurch zuerst Lösung des Broms bewirkt wird, dann die Flüssigkeit krystallisch gesteht. — Hellgelbe Spieße oder Blätter, welche über +7° zur hellgelben Flüssigkeit schmelzen. Wird durch Ammoniak rasch in Stickgas, Bromammonium und Chlorstickstoff zersetzt. Löwig.

Wässriges Chlorbrom. — Die gelbliche Lösung zeigt den Geruch und die bleichende Wirkung des trocknen Chlorbroms und zerfällt mit fixen Alkalien in Chlormetall und broms. Salz. Balard. Sie gefriert erst unter —20° zur gleichförmigen Masse, im Sonnenlichte zerfällt sie in wässrige Salzsäure und Bromsäure. Löwig.

Wässriges Chlorbrom wird als hellgelbe Flüssigkeit durch Vermischen von [illegible] procentigem Bromwasser mit gleichviel gesättigtem Chlorwasser erhalten. Dieser Flüssigkeit kann durch Schwefel, Phosphor, Zink, Eisen, durch Stickoxyd, Untersalpetersäure, schweflige Säure und andere Reductionsmittel, auch durch Ammoniak und Wasserstoffhyperoxyd Chlor entzogen werden, wobei das freiwerdende Brom die Flüssigkeit braunroth färbt. Schönbein (*J. pr. Chem.* 88, 483; *J. B.* 1863. 150.

Salzsaures Brom. — Concentrirte Salzsäure löst viel Brom und bildet eine Flüssigkeit, welche der hydrobromigen Säure gleicht und wie diese Gold auflöst. Löwig.

Brom bildet mit *Chlorschwefel* eine schön rothe Flüssigkeit, welche die Elektricität nur bei Zusatz von Aether leitet. Solly.

B. *Phosphorchlorobromid.* PCl^3Br^2. — Phosphorchlorür erwärmt sich beim Eintropfen von Brom und bildet bei gewöhnlicher Temperatur ein aus zwei Schichten bestehendes Gemenge, welches in der Kältemischung bald wieder zerfließende Krystalle absetzt. Dieses Gemenge wirkt auf organische Verbindungen dem Phosphorchlorid entsprechend, ersetzt den Sauerstoff durch Brom und bildet mit hydroxylhaltigen Körpern Chloride. S. Phosphoroxychlorbromid. WICHELHAUS (*Deutsche Ges. Ber.* 1, 80; *Ann. Pharm. Suppl.* 6, 257; *J. B.* 1868, 148). C. FRIEDEL u. LADENBURG (*Bull. soc. chim.* [2] 8, 146; *J. B.* 1867, 569). Es wirkt auf Borsäureanhydrid wie Phosphorchlorid unter Ausscheidung von Brom. GUSTAVSON (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 426). Es wird beim Einleiten von schwefliger Säure warm, braunroth und gleichförmig, nimmt 1/10 seines Gewichts an schwefliger Säure auf, also die Hälfte der nach $PCl^3Br^2 + SO^2 = POCl^3 + SOBr^2$ berechneten Menge. Beim Destilliren geht freies Brom mit Phosphoroxychlorid über, zugleich ein schwarzer, beim Rectificiren zurückbleibender Körper, anscheinend Schwefelbromür, S^2Br^2. Also vielleicht $2PCl^3Br^2 + SO^2 = 2POCl^3 + SBr^4$; und weiter $2SBr^4 = S^2Br^2 + 6Br$. MICHAELIS (*Jenaer Zeitschr.* [2] 6, 297; *Zeitschr. Chem.* [2] 7, 185). Da $5PCl^3Br^2 = 3PCl^5 + 2PBr^5$, so bleibt die Eigenthümlichkeit des Phosphorchlorobromids weiter zu erweisen. KR.

C. *Phosphoroxychlorbromid.* $POCl^2Br$? — 1. Das durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Weingeist entstehende Aethylphosphorigsäurechlorür, $C^2H^5.O.PCl^2$, erzeugt beim Eintropfen von Brom unter Zischen und Entfärbung des Broms bei 40° siedendes Bromäthyl und zwischen 130 und 140° übergehendes Phosphoroxychlorbromid, welches durch gebrochene Destillation getrennt werden kann. In entsprechender Weise wirkt Brom auf Amylphosphorigsäurechlorür. — Wasserhelle, sehr bald gelb werdende, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 2,059 spec. Gew. bei 0°, 135 bis 137° Siedpunct, 7,52 Dampfdichte. Wird von Wasser unter Bildung von Phosphorsäure zersetzt. MENSCHUTKIN (*Ann. Pharm.* 139, 345; *J. B.* 1866, 487).

			MENSCHUTKIN.	WICHELHAUS.		Maß.	Dichte.
P	31	15,66	15,76		P-Dampf	1/2	2,1422
2 Cl	71	35,85	36,13	36,66	Cl-Gas	2	4,9003
Br	80	40,40	40,09	40,54	Br-Dampf	1	5,5249
O	16	8,09			O-Gas	1	1,1056
$POCl^2Br$	198	100,00			Phosphoroxychlorbromid	2	13,6729
						1	6,8365

2. Dasselbe Phosphoroxychlorbromid wird nach WICHELHAUS (*Ann. Pharm. Suppl.* 6, 277) durch Eintropfen von Brom in ein Gemenge von Benzoesäure und Phosphorchlorür erhalten, wobei außerdem Bromwasserstoff und Chlorbenzoyl entstehen. $PCl^3Br^2 + H.O.C^7H^5O = POCl^2Br + HBr + C^7H^5O.Cl$. Aber GEUTHER u. MICHAELIS (*Jenaer Zeitschr.* 6, 242; *Zeitschr. Chem.* [2] 7, 158) erhielten so nur ein Gemenge von Phosphoroxychlorid und krystallisirbarem Phosphoroxybromid, nach der Gleichung: $3PCl^3Br^2 + 3H.O.C^7H^5O = POCl^3 + POBr^3 + 3HBr + 3C^7H^5O.Cl$ gebildet. Auch wurde dasselbe Gemenge beim Eintropfen von 2 At. Brom in eine kalte Mischung von 1 At. Phosphorchlorür mit 1 At. Wasser nach der Gleichung: $3PCl^3Br^2 + 3H^2O = 2POCl^3 + POBr^3 + 3HCl + 3HBr$ erhalten. In dieser Weise entsteht also kein Phosphoroxychlorbromid.

Fernere Verbindungen des Chlors.

A. Mit Stickstoff. — B. Mit den Metallen bildet es die *Chlormetalle* (früher *hypothetisch trocken salzsaure Salze*), *Chlorüre* und *Chloride.* — *Bildung u. Darstellung.* 1. Viele Metalle vereinigen sich mit trocknem Chlor unter Feuererscheinung. Bei gewöhnlicher Temperatur verbrennen im Chlorgase: Kalium in Stücken, Arsen, Antimon oder Wismuth als Pulver, Zinn als Stanniol nach einiger Zeit, unächtes Blattgold, durch Wasserstoff reducirtes Kupfer oder Nickel. — In der Hitze verbrennen: Natrium, Wolfram, Mangan, Zink, Indium, Thallium, Tellur, Eisen, Kobalt und zum Kochen erhitztes Quecksilber. — Blei, Silber, Gold und Platin vereinigen sich zwar mit Chlor, aber bei keiner Temperatur unter Feuererscheinung. — Bringt man in eine mit trocknem Chlor gefüllte, 1 bis 2 Liter

fassende Flasche folgende 0,75 Mm. dicke Metallstangen oder Dräthe, welche mit unächtem Blattgold umwickelt und durch dessen Entzündung erwärmt werden, so zeigt sich Folgendes: Antimon oder Wismuth wird glühend, tropft herab und verbrennt mit Funkensprühen und glänzendem weißem Licht. Eine ausgeglühte, zur Spirale gewundene Uhrfeder verbrennt unter Erglühen mit dickem braunrothem Nebel, eine feinere zeigt lebhafteres Licht mit Funkensprühen. Sehr feiner Kupferdrath erglüht ohne Funken, Messingdrath verbrennt vollständig unter dem lebhaftesten Sprühen, Argentan wird weißglühend, die herabfallenden Tropfen zerspringen mit schönem Lichtglanz. Dräthe von Zink, Kadmium, Blei, Nickel, Silber, Gold, Platin oder Palladium lassen sich auf diese Weise nicht entzünden. Böttger (*Pogg.* 43, 660). Ein schwach glühender Kupferdrath verbrennt im Chlorgase völlig zu herabtropfendem Kupferchlorür. Wöhler (*Berzel. J. B.* 19, 215). — 2. Chlorgas zersetzt einige Metalloxyde (Silberoxyd) bei gewöhnlicher, andere bei höherer Temperatur (Erdalkalien) zu Chlormetall und Sauerstoffgas, dessen Volum die Hälfte des absorbirten Chlors beträgt. J. Davy. Gay-Lussac u. Thénard. Chlorgas zersetzt zum Glühen erhitzten Baryt, Strontian, Kalk mit lebhafter Feuererscheinung, Magnesia ohne Erglühen erst bei höherer Temperatur, aus Thonerde und schwieriger noch aus Kieselsäure werden erst nahe der Weißgluth kleine Mengen Chlormetall gebildet. Auch die Oxyde des Zinks, Kadmiums, Kupfers, Nickels, Bleis werden leicht, Eisenoxyd und Kobaltoxydoxydul werden schwieriger zersetzt; Molybdänsäure, Wolframsäure und Chromoxyd bilden Oxychloride, aus kohlens. Manganoxydul, arseniger Säure, Antimonoxyd und Zinnoxydul erzeugt Chlor anfangs ein Gemenge von Chlormetall und den höheren Oxyden oder Säuren, bei stärkerem Glühen wird endlich fast alles zu Chlormetall. R. Weber (*Pogg.* 112, 619; *Chem. Centr.* 1861, 376; *J. B.* 1861, 147). — 3. Mehrere Metalle zersetzen, theils bei gewöhnlicher Temperatur, theils in der Glühhitze oder beim Durchschlagen elektrischer Funken das Salzsäuregas in Chlormetall und 1/2 Maß Wasserstoff. — 4. Die meisten Metalloxyde zersetzen sich mit Salzsäure in Chlormetall und Wasser. — 5. Mit Kohle gemengt und zum Glühen erhitzt, zerfallen mehrere Metalloxyde beim Hindurchleiten von Chlor in Chlormetall und Kohlenoxyd oder Kohlensäure. Gay-Lussac u. Thénard (*Recherch.* 2, 143). Örstedt (*Pogg.* 5, 132). Dieses Verfahren dient zur Bereitung von Chromchlorid, Chlorsilicium und der Chlorerdmetalle. Siehe Quesneville's Apparat (*J. Pharm.* 15, 328; *Schw.* 56, 373); Wöhler's Weise (*Ann. Pharm.* 111, 233). — 6. Bei verschiedenen Zersetzungen der unterchlorigs., chlorigs., chlors. und überchlors. Salze entstehen Chlormetalle. — 7. So auch bei der Zersetzung von Brom- und Jodmetallen durch Salzsäure oder Chlor. Trockne Salzsäure zersetzt bei 700° und leichter bei höherer Temperatur das Jodsilber unter Bildung von Chlorsilber, Jod, Wasserstoff und Jodwasserstoffsäure; sie zersetzt Bromsilber bereits bei etwas niedrigerer Temperatur unter Auftreten von Bromwasserstoff. Quecksilberjodür wird auch beim Rothglühen im Salzsäuregase nicht zersetzt, Jodammonium kann in diesem Gase verdampft werden, bei 360 bis 440° wird etwas Salmiak erzeugt. Hautefeuille (*Bull. soc. chim.* [2] 7, 200; *J. B.* 1867, 171). — 8. Beim Einwirken von Chlor auf Schwefelmetalle (I, 2, 248), oder von Chlorschwefel auf Metalle (Antimon). — 9. Beim Behandeln von Metallen, Metalloxyden oder Schwefelmetallen mit Phosphorchlorür, Phosphorchlorid oder Phosphorsulfochlorid. — 10. Ein Chlormetall läßt sich durch einfache oder doppelte Umsetzung in ein anderes verwandeln. Chlorquecksilber bildet mit Antimon Quecksilber und Antimonchlorür, mit Schwefelantimon Schwefelquecksilber und Antimonchlorür. — Salmiak, zu 5 bis 8 Th. mit den folgenden Substanzen gemengt, verwandelt sich beim Glühen in Chlormetalle: schwefels. Alkalien [mit Ausnahme des schwefelsauren Lithions, welches nicht zersetzt wird, H. Rose (*Pogg.* 85, 443; *J. B.* 1852, 71)] vollständig, Jodkalium und Bromkalium unvollständig, Fluornatrium schwierig, Salpeter leicht und vollständig; phosphors. Natron wird unter Bildung von Chlornatrium und etwas Phosphorchlorid theilweis zersetzt; — schwefels. Baryt unvollständig, [illegible]

Baryt wird zu einem durch Selen gefärbtem Gemenge von Chlorbarium und selenigs. Baryt, Fluorcalcium wird schwierig zersetzt; — Thonerde verflüchtigt sich theilweise, schwefels. Thonerde ganz als Chloraluminium, Kalialaun läßt Chloraluminiumkalium, — Eisenoxyd verflüchtigt sich theilweis als Eisenchlorid, Zinkoxyd, Bleioxyd, Schwefelblei, schwefels. Zinkoxyd verflüchtigen sich bei Luftzutritt schwierig, aber vollständig als Chlormetalle; — Arsennickel läßt Nickelchlorür, Silberoxyd ein Gemenge von Chlorsilber und Metall, Manganoxyde werden zu oxydhaltigem Manganchlorür. Auch die an Chromsäure und Titansäure gebundenen Alkalien gehen in Chlormetalle über, ebenso die an Säuren des Arsens, Antimons und Zinns gebundenen, wobei sich Chlorverbindungen dieser drei Metalle verflüchtigen. — Beim Glühen von Borax, phosphors. Kalk, schwefels. oder arsens. Magnesia, dichter Kieselsäure, Wismuth-, Nickel- und Kobaltoxyd mit Salmiak entstehen keine Chlormetalle. H. Rose (*Pogg.* 73, 582; 74, 562; *J. B.* 1847 u. 1848, 939).

Die Chlormetalle sind theils bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und dabei sehr flüchtig (Zinn, Arsen, Antimon), theils fest, aber leicht schmelzbar und größtentheils in der Glühhitze flüchtig (Antimon, Wismuth, Zink). Daher die älteren Namen: *Metallöle*, *Metallbutter*, und für die festeren Chlormetalle (Silber, Blei) *Hornmetalle*. Die nicht in der Hitze zersetzbaren Chlormetalle sind fast sämmtlich flüchtiger, als die in ihnen enthaltenen Metalle. Und zwar wächst bei den Chlorverbindungen des Rubidiums, Cäsiums, Kaliums, Natriums, Lithiums die Flüchtigkeit im umgekehrten Verhältniß mit ihrem Atomgewicht. Bunsen (*Ann. Pharm.* 138, 263).

Wenige Chlormetalle zerfallen, wenn sie bei Luftabschluß geglüht werden, in Metall und Chlorgas (Gold, Platin). Einige verlieren hierbei nur einen Theil ihres Chlors (Kupferchlorid). Andere zersetzen sich nicht beim Glühen für sich oder in trockner Luft, aber werden, bei Zutritt feuchter Luft geglüht, zum kleineren oder größeren Theile in Metalloxyde und Salzsäure verwandelt. Chorbarium, leichter noch Chlorstrontium und Chlorcalcium, werden beim Schmelzen alkalisch und entwickeln beim Ueberleiten von Wasserdampf Salzsäure. Kraus (*Pogg.* 43, 138; *Berz. J. B.* 19, 238). Alle Chlormetalle, mit Ausnahme der Chloralkalimetalle, des Chlorbariums und Quecksilberchlorids werden durch Glühen im Wasserdampf zerlegt, und zwar sind Chlorlithium, Chlorstrontium und Chlorcalcium schwierig, Chloraluminium, Chlormagnesium, sowie die flüchtigen Chlorverbindungen der schweren Metalle leicht zerlegbar. H. Kunheim (*Dissert.*, Göttingen 1861; *J. B.* 1861, 149). — Einige Chlormetalle werden durch Erhitzen im Wasserstoffstrome reducirt. Eisenchlorür mit Leichtigkeit, Peligot, Chlorsilber schwieriger. Berzelius (*Berz. J. B.* 25, 135). — Kohle zersetzt auch beim Weißglühen die feuerbeständigen Chlormetalle nicht, oder nur in Folge eines Wasserstoffgehalts, sowie jedoch zu diesem glühenden Gemenge Wasserdampf tritt, so erfolgt, namentlich bei Chlorsilber und Quecksilberchlorid, Zersetzung zu Kohlensäure oder Kohlenoxyd, Salzsäure und Metall. Gay-Lussac u. Thénard. — Kein Chlormetall wird durch Erhitzen mit Schwefel zersetzt, aber Phosphor entzieht mehreren das Chlor. H. Rose (*Pogg.* 27, 116).

Die beim Erhitzen schmelzbaren Chlormetalle werden durch den elektrischen Strom in ihre Bestandtheile zerlegt. — Chlormetalle, welche nicht durch Erhitzen für sich zersetzbar sind, z. B. die der Alkalimetalle, des Silbers oder Quecksilbers, werden bei Abschluß aller Feuchtigkeit auch nicht zersetzt durch Weißglühen mit verglaster Borsäure, mit verglaster kalkhaltiger Phosphorsäure, mit Kieselsäure, Thonerde oder Beryllerde. Tritt aber Wasserdampf zu dem glühenden Gemenge, so vereinigt sich sein

Sauerstoff mit dem Metalle zu Metalloxyd, welches von den genannten Säuren und Erden aufgenommen wird, und der Wasserstoff des Wassers entweicht mit dem Chlor des Chlormetalls als Salzsäure. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Wasserfreie Phosphorsäure zersetzt Kochsalz unter Bildung von Phosphoroxychlorid. KOLBE u. LAUTEMANN.

Die Chloralkalimetalle des Kaliums, Natriums und Ammoniums verschlucken den Dampf der wasserfreien Schwefelsäure ohne Gasentwicklung, erst beim Erhitzen entweichen aus Salmiak Salzsäure, aus Chlorkalium und Chlornatrium Chlor und schweflige Säure. H. ROSE (*Pogg.* 38, 117; *Berz. J. B.* 17, 139). Die entstehenden Verbindungen sind chlorpyroschwefelsaure Salze ($NaCl + 2SO^3 = Na.O.S^2O^5.Cl$), WILLIAMSON; auch entweicht nach ROSENSTIEHL beim Erhitzen von Kochsalz mit wasserfreier Schwefelsäure Pyroschwefelsäurechlorid. $2NaCl + 4SO^3 = Na^2.O^2.S^2O^5 + S^2O^5.Cl^2$. Chlorkalium verschluckt 8, Chlornatrium und Chlorsilber 4, Chlorbarium 2 At. Schwefelsäureanhydrid, so daß also die Einwirkung über die Bildung von chlorschwefelsauren Salzen hinaus dauert. SCHULTZ-SELLACK (*Deutsche Ges. Ber.* 4, 112). Mit glühendem Kochsalz erzeugt übergeleiteter Dampf von Schwefelsäureanhydrid ein Gemenge von Chlor mit dem gleichen Maß schwefliger Säure. $2NaCl + 2SO^3 = Na^2.O^2.SO^2 + 2Cl + SO^2$. Das sich entwickelnde sehr blaßgelbe Gasgemenge wird von Wasser als Salzsäure und Schwefelsäure verschluckt. Salpetersäure zersetzt die Chlormetalle, mit Ausnahme des Chlorsilbers und Quecksilberchlorids. S. d. Nähere bei Salpetersäure. — Die Hydrate der Borsäure, Orthophosphorsäure, Schwefelsäure und Arsensäure zersetzen die meisten Chlormetalle, theils bei gewöhnlicher, theils bei höherer Temperatur in Metallsalze und Salzsäure. Die Verbindungen der leichten Metalle, des Mangans, Zinks, Eisens und Kobalts mit Chlor werden schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Vitriolöl zersetzt, die des Antimons, Wismuths und Kupfers erst in der Hitze, A. VOGEL, Arsenchlorür, Zinnchlorür (III, 125 unten), Zinnchlorid und Quecksilberchlorid bei keiner Temperatur vollständig. — Mit Braunstein oder Bleihyperoxyd gemengte Chlormetalle entwickeln mit Vitriolöl übergossen Chlor, und mit chroms. Kali gemengte liefern bei der Destillation mit Vitriolöl ein dunkel blutrothes Destillat von Chromoxychlorid. — Eine mit Kupferoxyd fast gesättigte Phosphorsalzperle ertheilt bei Zusatz eines Chlormetalls der Löthrohrflamme eine blaue Farbe. BERZELIUS. Ueber das Spectrum des Chlorkupfers s. AL. MITSCHERLICH (*Anal. Zeitschr.* 4, 153).

Gewässerte Chlormetalle oder *salzsaure Salze*. — Die Chlormetalle lösen sich reichlich in Wasser, mit Ausnahme des Chlorsilbers, Kupferchlorürs, Thalliumchlorürs, Quecksilberchlorürs, Gold- und Platinchlorürs, welche sich nicht oder nur sehr wenig auflösen. Diese Lösungen lassen sich als wässrige Chlormetalle oder als wässrige salzsaure Metalloxyde betrachten. Man erhält dieselben Lösungen beim Zusammenbringen von Metalloxyden oder kohlens. Salzen mit wässriger Salzsäure, beim Behandeln mehrerer Metalle mit wässriger Salzsäure unter Entwicklung von Wasserstoff, auch beim Behandeln anderer mit einem Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure. Auch einige schwefels. Salze werden durch Salzsäure unter Bildung von Chlormetall zersetzt, namentlich Kupfervitriol, schwefels. Nickeloxydul und Quecksilberoxyd, KANE (*Ann. Pharm.* 9, 1; *Berz. J. B.* 17, 143), und Glaubersalz, welches beim Uebergießen mit Salzsäure Kochsalz ausscheidet. BAUER (*Ann. Pharm.* 75, 241; *J. B.* 1850, 274). — Diese Lösungen scheiden beim Abdampfen oder Erkälten theils trockne Chlormetalle ab (Chlornatrium,

theils geben sie wasserhaltige Krystalle, welche bei stärkerem Erhitzen entweder unter Verlust von Wasser trockne Chlormetalle zurücklassen, oder sich ganz oder theilweis in Salzsäure und Metalloxyd zersetzen (so die Lösungen der Magnesia oder der Thonerde in Salzsäure). — Bei starkem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr zersetzen sich die salzsauren Lösungen des Eisenoxyds, der Thonerde, Titansäure und des Zinnoxyds unter Ausscheidung wasserfreier Oxyde. Sénarmont (*Compt. rend.* 32, 762; *J. B.* 1851, 320)

Die wässrigen Lösungen der Chlormetalle fällen bei größerer Concentration aus Bleioxydsalzen und auch bei großer Verdünnung aus Quecksilberoxydul- und Silberoxydsalzen weißes Chlormetall. Das gefällte Chlorsilber und Quecksilberchlorür sind bei größerer Concentration der Flüssigkeit käsig, bei größerer Verdünnung bewirken sie zunächst ein milchiges Ansehen der Flüssigkeit. Das Chlorsilber färbt sich am Lichte violett, es löst sich nicht in verdünnter Salpetersäure, aber leicht auch in verdünntem Ammoniak (Unterschied von Brom- und Jodsilber), in wässrigem Cyankalium und unterschwefligs. Natron. Ein Zehnmilliontel Chlor, als Chlormetall vorhanden, läßt sich noch durch Silber nachweisen. Stas. S. auch Lassaigne (*J. Chim. méd.* 8, 518). — Halten die Lösungen gleichzeitig Jod- und Chlormetall, Wöhler (*Pogg.* 8, 95), gleichzeitig Brom- und Chlormetall, Berthier (*Ann. Chim. Phys.* [3] 2, 417), Fehling (*J. pr. Chem.* 45, 269; *J. B.* 1847 u. 1848, 953), oder alle drei Haloidsalze, Field (*Chem. Soc. Qu. J.* 10, 234; *J. B.* 1857, 579), so fällt Silberlösung zuerst Jodsilber, dann Bromsilber und erst zuletzt Chlorsilber, auch wird gefälltes Chlorsilber vollständig durch wässriges Brom- oder Jodmetall zersetzt. Field. — Aus der grünen oder bei Verdünnung blauen Mischung von wässrigen Chlormetallen mit Kupfervitriol fällt viel Vitriolöl, welches man ohne Umrühren hinzufügt, einen dicken gelbbraunen Niederschlag von wasserfreiem Kupferchlorid. H. Rose (*Handb.*, Braunschweig 1851, 1, 552). Wässrige Chlormetalle, mit Kupfervitriol gemischt, schwärzen allmählich eine polirte Silberplatte.

Salzsäure löst einige in Wasser unlösliche Chlormetalle (Kupferchlorür und Chlorsilber), sie löst Quecksilberchlorid viel reichlicher als Wasser, aber fällt die Chloralkalimetalle, Chlorbarium, Chlorblei und Thalliumchlorür aus ihrer wässrigen Lösung. — Die Chlorplatinwasserstoffsäure, $2HCl,PtCl^4$, läßt sich als Verbindung eines Chlormetalls mit Salzsäure betrachten. — Einige Chlormetalle (Ammonium, Kalium, Magnesium) verbinden sich mit Dreifach-Chlorjod, viele mit Phosphorchlorid; auch Phosphoroxychlorid, Vierfach-Chlorschwefel, Selenoxychlorid und Pyroschwefelsäurechlorid gehen mit Chlormetallen Verbindungen ein. — In vielen Fällen bilden die Metalle außer den Chlormetallen noch *Oxychloride*, welche als Verbindungen von Chlormetall mit Oxyd betrachtet werden können.

Mehrere Chlormetalle verbinden sich mit einander zu *Haloiddoppelsalzen, metallischen Chlorsalzen*. So verbinden sich Einfach- und Zweifach-Chlorzinn, Quecksilberchlorid, Platinchlorid, Goldchlorid und andere elektronegative Chlormetalle mit den Chlorverbindungen der Alkalimetalle und einiger anderer positiven Metalle. In diesen Verbindungen betrachtet v. Bonsdorff (*Ann. Chim. Phys.* 34, 142) die ersteren als Säuren, die letzteren als Base. S. Berzelius (*Berz. J. B.* 8, 138); Dehérain (*Bull. soc. chim.* 1859, 85); Blomstrand (*Chemie der Jetztzeit*, Heidelberg 1869, 333). Auch verbinden sich Chlormetalle mit Sauerstoffsalzen [Chlorkalium mit unterschwefels. Natron, Zinnchlorür mit schwefels. Zinnoxydul-Kali (III, 145) und mit phosphors. Zinnoxydul (III, 133)]. — Mit Phosphorwasserstoff und besonders mit Ammoniak vereinigen sich viele Chlormetalle nach be-

stimmten Verhältnissen. — Einige Chlormetalle lösen sich in Weingeist, Aether und flüchtigen Oelen.

Antichloristische Theorie. — Lavoisier's Entdeckung, daß die meisten Säuren Sauerstoff enthalten, führte auf die Vermuthung, auch die noch unzerlegten, also auch die Salzsäure, enthielten Sauerstoff als säuerndes Princip. Man sah daher die Salzsäure als Verbindung eines unbekannten Radicals, des *Muriatum* oder *Murium* mit Sauerstoff an, von welcher sich das Chlor oder die oxygenirte Salzsäure durch größeren Gehalt an Sauerstoff unterscheide. Allein es gelang nicht, dieses Muriatum für sich darzustellen; man fand außerdem, daß das trockenste salzsaure Gas mit glühenden Metallen in Berührung viel Wasserstoffgas entwickle; es zeigte sich ferner, daß 1 Maß trocknes Chlorgas mit 1 Maß trocknem Wasserstoffgas 2 Maß ganz trocknes salzsaures Gas erzeugt. Aus diesen beiden Thatsachen wurde gefolgert, 1 Maß Chlorgas (oder oxydirt salzsaures Gas) halte 1/2 Maß Sauerstoffgas, welches sich bei der Bildung von salzsaurem Gase mit 1 Maß Wasserstoffgas zu Wasser verbinde, und das salzsaure Gas sei eine innige Verbindung einer noch nicht für sich bekannten *trocknen Salzsäure*, die als *hypothetisch trockne Salzsäure* vom trocknen salzsauren Gase unterschieden werden kann, mit gleichen Atomen Wasser. Berzelius setzte ehedem die Oxydationsstufen folgendermaßen fest:

1 At. Murium = 11,4

nimmt auf Sauerstoff: At.	und bildet damit:	Antichloristische Namen.	Chloristische Namen.
2 = 16	27,4	Hypothetisch trockne Salzsäure.	
3 = 24	35,4	Oxydirte Salzsäure.	Chlor.
4 = 32	43,4	Euchlorine.	
6 = 48	59,4	?	Chloroxyd.
8 = 64	75,4	Hyperoxydirte Salzsäure.	Chlorsäure.
10 = 80	91,4	?	Ueberchlorsäure.

Das salzsaure Gas ist eine Verbindung von 1 At. hypoth. trockner Salzsäure = 27,4 mit 1 At. Wasser = 9, zusammen = 36,4 ($MuO^2 + HO$). — Die Kohle vermag das im salzsauren Gase enthaltene Wasser selbst in der Weißglühhitze nicht zu zersetzen, weil die große Affinität der hypoth. trocknen Salzsäure zum Wasser dasselbe vor der Zersetzung schützt. — Auch kann die Kohle der oxydirten Salzsäure (MuO^3) nicht ihr drittes At. Sauerstoff entziehen, weil dieses größere Affinität zur hypoth. trocknen Salzsäure hat, als zum Kohlenstoff. — Das Phosgengas ist eine Verbindung der hypoth. trocknen Salzsäure mit Kohlensäure (MuO^2,CO^2), indem hier das Kohlenoxyd der oxydirten Salzsäure das dritte At. Sauerstoff entziehen konnte, um damit Kohlensäure zu bilden, weil die Affinität der hypoth. trocknen Salzsäure zur Kohlensäure ebenfalls beträchtlich ist. — Der Dreifach-Chlorphosphor ist hypothetisch trocken salzsaure phosphorige Säure ($PO^3,3MuO^2$), der Fünffach-Chlorphosphor ist hypoth. trocken salzsaure Phosphorsäure ($PO^5,5MuO^2$); der Phosphor verbrenne nämlich im dritten At. Sauerstoff des oxydirt salzsauren Gases zu phosphoriger oder zu Phosphorsäure, die dann eine innige Verbindung mit der abgeschiedenen hypoth. trocknen Salzsäure eingehe. Auf dieselbe Weise sind die 2 Chlorschwefel als Verbindungen der hypoth. trocknen Salzsäure mit der unterschwefligen Säure und noch einer niederern, nicht für sich bekannten Oxydationsstufe, die auf 2 At. Schwefel 1 At. Sauerstoff enthält, zu betrachten. Das Wasser zersetzt diese Verbindungen, sofern es die hypoth. trockne Salzsäure in salzsaures Gas verwandelt, welches weiter keine Affinität gegen die zuvor mit der hypoth. trocknen Salzsäure verbunden gewesenen Substanzen zeigt. — Der Chlorstickstoff ist nach dieser Ansicht eine Verbindung der hypoth. trocknen Salzsäure mit salpetriger Säure ($NO^3,3MuO^2$). — Die Chlormetalle sind nichts anderes, als hypoth. trocken salzsaure Metalloxyde; denn die in das oxydirt salzsaure Gas gebrachten Metalle verbrennen in seinem dritten At. Sauerstoff zu Metalloxyd, das sich dann mit der übrigbleibenden hypoth. trocknen Salzsäure zu hypoth. trocken salzsaurem Metalloxyd vereinigt. Dieselben Verbindungen erzeugen sich, wenn oxydirt salzsaures Gas mit vielen Metalloxyden zusammenkommt, wobei es sein drittes At. Sauerstoffgas in Gasform entwickelt und sich nun als hypoth. trockne Salzsäure mit dem Metalloxyd vereinigt. Auch kann sich ein hypoth.

trocken salzsaures Metalloxyd aus Metall und salzsaurem Gase unter Entwicklung von Wasserstoffgas erzeugen, weil hier das Wasser des salzsauren Gases das Metall oxydirt. Bringt man endlich salzsaures Gas mit Bleioxyd zusammen, so wird das Wasser des Gases in Freiheit gesetzt, während die hypoth. trockne Salzsäure an das Bleioxyd tritt; das erhaltene Wasser ist also nach dieser Ansicht Educt, nach der chloristischen Product. — Keine Säure hat eine so große Affinität gegen die Metalloxyde wie die Salzsäure; keine andere vermag sie daher davon abzuscheiden, namentlich nicht Borsäure in der Glühhitze; die Zersetzung erfolgt jedoch bei Gegenwart von Wasser, weil die hypoth. trockne Salzsäure auch gegen dieses eine sehr große Affinität hat, so daß die Affinität der fremden Säure zum Metalloxyd nebst der Affinität der hypoth. trocknen Salzsäure zum Wasser die Affinität der hypoth. trocknen Salzsäure zum Metalloxyd überwiegt. — Die Zersetzung des Kochsalzes durch trockne Schwefelsäure erfolgt, weil die Affinität der hypoth. trocknen Salzsäure zum Sauerstoff eines Theils der Schwefelsäure nebst der Affinität des Natrons zum andern Theile der Schwefelsäure größer ist, als die Affinität der hypoth. trocknen Salzsäure zum Natron nebst der Affinität der schwefligen Säure zum dritten At. Sauerstoff. Kohle zersetzt nicht die hypoth. trocken salzsauren Metalloxyde, weil die große Affinität der hypoth. trocknen Salzsäure zum Metalloxyd, z. B. zum Silberoxyd, dasselbe vor der zersetzenden Einwirkung der Kohle schützt; tritt aber Wasserdampf hinzu, mit welchem sich die hypoth. trockne Salzsäure zu salzsaurem Gase vereinigen kann, so ist jetzt die Kohle im Stande, dem Metalloxyd seinen Sauerstoff zu entziehen und damit Kohlensäure zu erzeugen.

Die Bildung von salzsaurem und hyperoxydirt salzsaurem (chlorsaurem) Alkali beim Zusammenbringen von oxydirter Salzsäure und wässrigem Alkali erfolgt, indem 5 At. oxydirte Salzsäure ihr drittes At. Sauerstoff an ein sechstes At. oxydirte Salzsäure abgeben, die dadurch zu hyperoxydirter wird.

Diese Ansicht ist gleichförmiger als die neuere, *chloristische*, sofern sie alle saure und basische Formen der Körper vom Sauerstoff abzuleiten sucht, was jedoch bei der Hydrothion-, Hydrotellur- und Blausäure und den übrigen nicht zu bezweifelnden Wasserstoffsäuren gar nicht gelingt; zugleich nimmt diese Ansicht 2 Stoffe hypothetisch zu Hülfe, welche man nicht für sich darstellen kann, nämlich das Murium und die hypoth. trockne Salzsäure. Uebrigens lassen sich beide Ansichten vollkommen durchführen, und so entgegengesetzt sie auch sind, so widerspricht keiner von beiden eine directe Erfahrung. Nur ist die chloristische Ansicht bei weitem einfacher und durch Analogieen wahrscheinlicher, als die antichloristische. Die früher von Berzelius zu Gunsten der antichloristischen Ansicht aufgestellten Gründe s. *Gilb.* 50, 356; *Schw.* 14, 66.

Beim Jod wandte Berzelius dieselbe Ansicht an, wie beim Chlor, indem er das Jod aus einem Säureradical und 3 Atomen Sauerstoff zusammengesetzt ansah. Er nahm das Atomgewicht des Jodradicals zu 102 an; dieses verbinde sich mit 2 Atomen Sauerstoff = 16, um damit eine *hypothetisch trockne Hydriodsäure* zu erzeugen, welche sich durch Aufnahme von 1 At. Wasser = 9 in hydriodsaures Gas verwandle; 102 Jodradical verbinden sich mit 3 · 8 = 24 Sauerstoff, um unser Jod, und mit 8 · 8 = 64 Sauerstoff, um unsere Jodsäure zu erzeugen. Jodphosphor und Jodschwefel wären nach dieser Theorie zu betrachten als Verbindungen der hypoth. trocknen Hydriodsäure mit irgend einer Oxydationsstufe des Phosphors oder Schwefels, und die Jodmetalle als Verbindungen der hypoth. trocknen Hydriodsäure mit Metalloxyden.

ELFTES KAPITEL.

FLUOR.

Scheele. *Opusc.* 21, 1 u. 242; *Crell chem. J.* 2, 192; *Crell Ann.* 1786, 1, 3.
Wiegleb. *Crell N. Entdeck.* 1, 3. — Buchholz. *Crell N. Entdeck.* 3, 50.
Gay-Lussac u. Thénard. *Recherch.* 2, 1; *Ann. Chim.* 69, 204; *N. Gehl.* 8, 485; *Gilb.* 32, 1.
H. Davy. *Phil. Transact.* 1809; *Schw.* 2, 57; *Gilb.* 35, 452. — *Phil. Transact.* 1813. 263; *Ann. Chim.* 88, 271.
J. Davy. *Phil. Transact.* 1812, 352; *Ann. Chim.* 86, 178.
Berzelius. *Pogg.* 1, 1 u. 169; 2, 111; 4, 1 u. 117; *Berzel. J. B.* 4, 85 u. 134. — *K. Vet. Akad. Handling.* 1842, 27; *Berzel. J. B.* 23, 95.
O. Unverdorben. *N. Tr.* 9, 1, 22.
E. Fremy. *Ann. Chim. Phys.* [3] 47, 5; *J. B.* 1856, 304.
Nicklès. *Compt. rend.* 43, 885; *J. B.* 1856, 704. — *Compt. rend.* 44, 679 u. 783; 45, 331; *Ann. Chim. Phys.* [3] 53, 433; *J. B.* 1857, 127 u. 582.
Pfaundler. *Wien. Akad. Ber.* 46, 258; *Zeitschr. Chem.* 1862, 698 u. 725; *J. B.* 1862, 86.
G. Gore. *Chem. News* 1869, 74; *Roy. Soc. Proc.* 17, 256; *Zeitschr. Chem.* [2] 5, 221; *Deutsche Ges. Ber.* 2, 62; *J. pr. Chem.* 106, 437. — *Chem. News* 21, 28; *Roy. Soc. Proc.* 18, 157; *Deutsche Ges. Ber.* 3, 38; *Chem. Centr.* 1870, 656. — *Chem. News* 23, 13; *Deutsche Ges. Ber.* 4, 131; *Chem. Centr.* 1871, 277; Ausführl.: *Chem. Soc. J.* [2] 7, 368.

Fluorine. — Das Verfahren mit Flußspath in Glas zu ätzen, kannte schon 1670 Schwankhard in Nürnberg; Marggraf bemerkte 1764 das Zerfressen einer Glasretorte, in welcher er Flußspath mit Schwefelsäure erhitzte, nebst Bildung eines weißen erdigen Sublimats. Scheele erkannte den Flußspath als Verbindung von Kalk mit einer eigenthümlichen Säure, die er aus einer zinnernen Retorte als wässrige Säure und auch als Fluorkieselgas ausschied; letzteres fing zuerst Priestley über Quecksilber auf. Gay-Lussac u. Thénard bereiteten 1808 die wasserfreie Flußsäure und entdeckten das Fluorborgas, J. Davy untersuchte 1812 das Fluorbor und Fluorsilicium, Berzelius 1824 die Fluormetalle. — Man hielt die Flußsäure für sauerstoffhaltig, bis Ampère 1810 sie, der Chlorwasserstoffsäure entsprechend, als Wasserstoffsäure des noch unbekannten Fluors, den Flußspath als Fluorcalcium betrachten lehrte, welche Ansicht von H. Davy durch Versuche unterstützt und durch ihn und andere Chemiker angenommen und zur Geltung gebracht wurde. — Die neuerdings von Prat aufgestellte Behauptung, die Fluormetalle seien Oxyfluoride, z. B. der Flußspath Ca^2OF^2 (wobei F = 29,6), ist durch Fremy's und Gore's Versuche genügend widerlegt.

Vorkommen. Am reichlichsten als Fluorcalcium, den Flußspath, und als Fluoraluminiumnatrium, den Kryolith und dessen (zum Theil auch Calcium haltende) Zersetzungsproducte bildend. Als Fluorcerium, den Fluocerit, als Fluorcalciumcerium mit Fluoryttrium den Yttrocerit bildend, auch als Fluorcerium mit kohlens. Cer- und Lanthanoxyd verbunden im Hamartit. Mit Phosphaten verbunden als Fluorcalcium, -Magnesium, -Aluminium im Fluorapatit (Phosphorit, Sombrerit, Staffelit, in den Coprolithen), im Wagnerit, Amblygonit, Triplit, in kleinerer Menge im Wawellit. Mit Silikaten verbunden in größerer Menge im Topas, Lepidolith, Chondrodit, Leukophan, in kleinerer (zu 4 bis 1 Proc.) im Magnesia- und Kaliglimmer, Amphibol, Amiant, Pyrochlor, Apophyllit und Karpholith. Nach Breithaupt u. Harkort

(*Pogg.* 9, 179; *Berzel. J. B.* 8, 230) auch im Feldspath und verwandten Mineralien. In Aragoniten und Kalkspäthen nach G. Jenzsch (*Pogg.* 96, 145), nicht nach Nicklès, welcher es aber in oolithischen und tertiären Kalksteinen fand. — Spuren Fluor finden sich in vielen Mineralwässern, zuweilen erst in den sich daraus absetzenden Sintern nachweisbar, Fresenius u. A.; das Vorkommen größerer Mengen Fluorcalcium (bis zu 0,75 in 10000 Th.) im Mineralwasser von Burtscheid, welches Monheim annahm, fand Wildenstein (*J. pr. Chem.* 85, 100; *J. B.* 1862, 810) nicht bestätigt. Salzsoolen, z. B. die von Lüneburg, Pflughaupt (*Dissert.*, Göttingen 1863, 18), Trinkwasser, Wasser des Rheins und der Seine halten Spuren Fluor, im Meerwasser ist es nicht nachweisbar. Nicklès. Wilson (*Chem. Gaz.* 1849, 404; *J. B.* 1849, 611) und Forchhammer (*Instit.* 1849, 317; *J. B.* 1849, 612; 1850, 621) fanden Fluor im Wasser der Ostsee, Mène (*Compt. rend.* 50, 731; *J. B.* 1860, 97), im Wasser der Rhône, Saône, Loire als normalen Bestandtheil. Siehe auch E. Marchand (*J. Pharm.* [3] 38, 131), Nicklès (*J. Pharm.* [3] 38, 182). — Der Schmelz der Zähne hält nach E. Hoppe (*Virch. Arch.* 24, 13; *J. B.* 1862, 547) Fluor, bis zu 2 Proc. Fluorcalcium betragend. Die Knochen der Säugethiere halten Fluor, nach Heintz (*Pogg.* 77, 267; *J. B.* 1849, 534) als Fluorcalcium bis zu 2,05 Proc. der getrockneten Knochensubstanz, nach Nicklès nur 0,005 Proc. der Knochen, nach Zalesky (*Tübing. Unters.* 1, 19; *J. B.* 1866, 757) 0,41 bis 0,61 der Knochenasche an Fluorcalcium betragend. In der Zahnrinde fossilen Elfenbeins fand Wicke (*Ann. Pharm.* 90, 100; *J. B.* 1854, 708) 1,24 Proc. Fluorcalcium, in fossilen Knochen fanden Göbel (*Petersb. Acad. Bull.* 5, 188; *J. B.* 1862, 549) eine Spur, Greene (*J. B.* 1853, 615) 3,4 Proc., C. Claus (*Petersb. Acad. Bull.* 10, 197; *J. B.* 1852, 981) 5,99 Proc. Fluor, Baumert (*J. B.* 1851, 595) 9,5 bis 16,67 Proc. Fluorcalcium. — Spuren von Fluor finden sich im thierischen Organismus [im Blute und in der Milch, Wilson (*Chem. Gaz.* 1850, 366; *J. B.* 1850, 278), namentlich im Gehirn, Horsford (*Ann. Pharm.* 139, 202)] und in Vegetabilien verbreitet, doch nur bei Anwendung fluorfreier Schwefelsäure und einer Quarzplatte mit Sicherheit nachweisbar. Nicklès. — Forchhammer fand es in Korallen, Salm-Horstmar (*Pogg.* 111, 339; *J. B.* 1860, 540) in der Asche von *Lycopodium complanatum* (zu 0,4 Proc. der Asche), Wilson (*Chem. Gaz.* 1852, 309; *J. B.* 1852, 351) in der Asche von *Equisetum limosum*, *Bambusa arundinacea*, in Holzkohle, Steinkohle, Gerstenstroh und Ryegras, weniger in der Asche von *Equisetum variegatum*, *hyemale*, *palustre*, *Dactylis caespitosus*, *Elymus arenarius*, *Saccharum officinarum* und von afrikanischem Teakholz.

Man kennt das Fluor nicht für sich, da die Beständigkeit seiner Verbindungen zusammen mit der Angreifbarkeit der Gefäße seine Abscheidung verhindert oder doch die Untersuchung des etwas in Freiheit gesetzten Fluors unmöglich gemacht hat. Es wurde versucht, Fluor zu isoliren:

1. *Durch Elektrolyse von Fluorverbindungen.* — G. J. Knox (*Phil. Mag. J.* 16, 192; *J. pr. Chem.* 20, 172; *Berzel. J. B.* 21, 57) versuchte wasserfreie Flußsäure in einem Flußspathgefäß mit Hülfe einer Anode von Kohle und einer Kathode von Platin zu zersetzen. Er erhielt an der Anode ein farbloses, Lackmus bleichendes Gas, welches Gold langsam angriff. Vielleicht ein Gemenge von Chlor, welches sich nach Kersten (*Berzel. J. B.* 13, 178) in manchem Flußspath findet, und Sauerstoff, aus einem Wassergehalt der Flußsäure stammend. S. unten Gore's Versuche beim Fluorwasserstoff. — Im Platintiegel schmelzendes Fluorcalcium schäumt bei der Elektrolyse auf und entwickelt an der Anode ein das Glas angreifendes Gas, an der Kathode wird Calcium abgeschieden. Der schmelzende Flußspath durchbohrt das Platin. Auch andere Fluormetalle werden durch Elektrolyse zersetzt, wobei aber Platin- und Porzellangefäße angegriffen werden, die Platinanode zerfressen wird und eine Kohlenanode zerfällt. Doch wird aus geschmolzenem Fluorkalium etwas Gas erhalten, welches mit Wasser Fluorwasserstoff bildet, aus Jodmetallen Jod abscheidet. Fremy. Geschmolzenes Fluorwasserstoffkalium mit Hülfe von Platinelektroden zersetzt, entwickelt an der Kathode Wasserstoff, an der Anode kein Gas und keinen Ozongeruch. Gore. — Bei Elektrolyse von geschmolzenem Fluorblei im Glasgefäße bemerkte Knox an der Kohlenanode Gasblasen, welche das Glas angriffen. — Schmelzendes Fluorsilber greift Platin- und mehr noch Silbergefäße an, Anoden von Silber werden rasch gelöst, solche von Kohle allmählich zerfressen, auch bei Anwendung von Platinelektroden wird kein Gas erhalten. Die gesättigte wässrige Lösung scheidet an der Ka-

thode Silberkrystalle, an der Anode Silberhyperoxyd aus, auch hier findet keine Gasentwicklung statt. Gore.

2. *Durch Zersetzung von Fluormetallen durch Chlor, Brom oder Jod.* — Die Fluorverbindungen des Kaliums, Natriums, Quecksilbers und Silbers lassen sich durch Chlor zersetzen; wird aber die Zersetzung in Glasgefäßen vorgenommen, so verwandelt sich das Fluor unter Entwicklung von Sauerstoff aus der Kieselsäure in Fluorkieselgas; bei Anwendung von Platingefäßen überzieht sich das Platin mit einem rothbraunen Pulver, vielleicht von Fluorplatin. Ist das Platingefäß mit geschmolzenem Chlorkalium überzogen, so zeigt sich bei der Zersetzung des Fluormetalls ein das Glas angreifendes Gas, welches eigenthümlich und unangenehmer als Chlor riecht. H. Davy. — Fluorcalcium wird bei Rothgluth durch Chlor unvollständig, rascher bei Gegenwart von Kohle zersetzt, das entwickelte Gas greift Glas stark an und der Rückstand hält Chlorcalcium. Fremy. — Fluorquecksilber, im Flußspathgefäße durch Chlor zersetzt, liefert ein gelbgrünes, Glas angreifendes Gas, welches an der Luft keine Nebel verbreitet. G. J. Knox (*Lond. Edinb. Phil. Mag.* 9, 107; *J. pr. Chem.* 9, 118; *Berzel. J. B.* 17, 96). Hier wurde das Fluorquecksilber nicht wasserfrei und daher ein Gemenge von Fluorwasserstoff und Chlor erhalten. Wasserfreies Fluorquecksilber wird durch Brom im zugeschmolzenen Glasrohr nur sehr unvollständig, doch unter Aetzung des Glases zersetzt. Pfaundler. Fluorblei zeigte sich auch in der Hitze nicht durch Chlor zerlegbar. Knox. — Fluorsilber liefert nach Louyet (*Compt. rend.* 22, 960) bei der Zersetzung im Flußspathgefäße durch Chlor oder Jod ein in dünnen Schichten farbloses Gas, welches Pflanzenfarben nicht bleicht, Wasser rasch zersetzt, auf Glas nur langsam einwirkt, die meisten Metalle, nicht aber Gold oder Platin angreift. — Nach Gore wird Fluorsilber bei 15°5 in 38 Tagen oder bei 110° in 5 Tagen durch Chlor nur wenig angegriffen, geschmolzenes Fluorsilber vermögen Gefäße von Flußspath oder Kryolith, oder solche, die aus den Fluorverbindungen der Erdalkalien gegossen oder geformt und gebrannt sind, nicht zurückzuhalten; im Platingefäße geschmolzenes Fluorsilber wird durch Chlor bei Rothgluth nach der Gleichung: $4AgF + 4Cl + Pt = 4AgCl,PtF^4$ zersetzt. Auch Gefäße von Gold verschlucken das Chlor und bilden ein Doppelsalz. Brom greift in der Kälte und bei 100° das Fluorsilber nur wenig an, bei Rothgluth tritt völlige Zersetzung ein, bei der ein Theil des Fluors entweicht, außerdem Fluorplatin und Bromsilber gebildet werden. Jod verhält sich bei Rothgluth wie Brom. In Gefäßen von gereinigtem Graphit wird Bromsilber oder Jodsilber und anscheinend ein flüchtiger *Fluorkohlenstoff* gebildet. Aus wässrigem Fluorsilber machen Chlor oder Brom Sauerstoff frei unter Bildung von chlors. Silberoxyd, Chlorsilber und Fluorwasserstoff. Gore. Auch Pfaundler gelang es nicht, durch Zersetzung von schmelzendem Fluorsilber mit Chlor oder Brom freies Fluor zu erhalten. Befindet sich das Fluorsilber im Platinschiff in ein Glasrohr eingeschoben, so zeigt sich nach der Zersetzung das Glas geätzt. Pfaundler. Befreit man dagegen nach Kämmerer (*J. pr. Chem.* 85, 455; *J. B.* 1862, 85) Fluorsilber durch langes Trocknen von Wasser und Flußsäure, so zersetzt es sich mit Chlor, Brom oder Jod leicht und glatt, wobei Fluor austritt, welches bei nicht zu starkem Erhitzen Glas nicht angreift. Man bringt in ein trocknes Glasrohr Jod und ein zugeschmolzenes Röhrchen mit überschüssigem Fluorsilber, evacuirt, schmilzt zu, zerbricht das Röhrchen mit Fluorsilber und erwärmt auf 70 bis 80°. Nach 24 Stunden ist das Jod verschwunden und die durchsichtig gebliebene Röhre mit einem farblosen Gase erfüllt, welches über Quecksilber aufgefangen und mit Kali zusammengebracht, von diesem rasch absorbirt wird, wobei Wasserstoffhyperoxyd oder Kaliumhyperoxyd gebildet wird. Im Kali ist weder Kieselsäure, noch Jod nachzuweisen. S. auch Kämmerer's Bemerkungen über Pfaundler's Versuche (*J. pr. Chem.* 90, 191; *J. B.* 1863, 158).

3. *Durch Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Fluorverbindungen.* — Baudrimont (*J. Chim. méd.* 12, 374; *J. pr. Chem.* 7, 447) leitete Fluorbor über glühende Mennige und das sich entwickelnde Gas in ein trocknes Glasgefäß. Oder Er erhitzte Flußspath mit Braunstein und Vitriolöl in einem Glasgefäße, wo sich ein fluorkiesel- und fluorwasserstoffhaltendes Gasgemenge entwickelte. In beiden Fällen erhielt Er ein gelbbraunes Gas, nach Chlor und gebranntem Zucker riechend, Indig entfärbend, das Glas nicht angreifend und mit Gold verbindbar. — So kann kein freies Fluor auftreten, aber Chlor, falls der Flußspath davon enthält und Fluorkiesel. Pfaundler.

— H. Reinsch (*N. Jahrb. Pharm.* 12, 1; *J. B.* 1859, 105) erhitzt Kryolith mit Bleihyperoxyd und gesättigtem pyroschwefels. Kali ($K^2.O^2.S^2O^5$) in Glasgefäßen. Es wird ein farbloses bleichendes, nach salpetriger Säure riechendes Gas erhalten, welches vom Wasser wenig verschluckt wird, Sauerstoff und nach Reinsch etwas Fluor hält. So ist es bei nicht ganz reinem Material, reine Substanzen liefern das Gas nicht. Pfaundler. — Phipson (*Chem. News* Nr. 99; *J. pr. Chem.* 88, 63) erhitzt Flußsäure mit Salpetersäure, oder Flußspath mit übermangans. Kali und Vitriolöl in Glasgefäßen und erhält Gase, die Er für Fluor ansieht. — Nach Prat (*Compt. rend.* 64, 345 u. 511; *J. B.* 1867, 175) wird durch Erhitzen von 1 Th. Fluorkalium mit 2 Th. Braunstein und 5 Th. Kalisalpeter in Platingefäßen ein Gemenge von Sauerstoff und Fluor erhalten, aus welchem durch Baryt der Sauerstoff entfernt werden kann (!). Dieses Fluor ist fast farblos, riecht chlorähnlich, raucht an der Luft und bleicht Indig und Lackmus. Es zersetzt Wasser sogleich, auch Salzsäure, verbindet sich mit Wasserstoff im zerstreuten Licht, mit Bor, Silicium und Metallen. Auch durch Erhitzen von Flußspath mit chlors. oder überchlors. Kali wird nach Prat ein Gemenge von Sauerstoff und Fluor erhalten, Cillis (*Zeitschr. Chem.* [2] 4, 660; *J. B.* 1868, 176) erhielt nur Sauerstoff und im Rückstande unveränderten Flußspath.

Das Fluor wirkt entweder als einatomiges Element mit dem Atomwerth 19, oder als zweiatomiges mit dem Atomwerth 38. Die Analogie vieler Fluorverbindungen mit entsprechenden Chlorverbindungen, der Isomorphismus beider und die Dampfdichte der Fluorverbindungen führen zu ersterer Annahme, welche allein aber die Existenz der Fluorwasserstoffmetalle HF,MF nicht erklären würde. Daher betrachtet Blomstrand (*Chemie der Jetztzeit*, Heidelberg 1869, 210 und 341) das Fluor als Uebergangsglied zwischen den ein- und zweiatomig wirkenden Elementen. Das zweiatomige, dem Sauerstoff analoge Fluor = F wäre dann durch Vereinigung zweier Atome Fluor F ohne Verlust an Sättigungscapacität entstanden. S. auch Fluorwasserstoff (I, 2, 433). — Das Atomgewicht ermittelten durch Umwandlung von Flußspath in schwefels. Kalk (für Ca = 40, S = 32, O = 16) zu:

Berzelius.			Louyet.		Luca.	
Früher.	Später (3).	Davy.	Früher (6).	Später.	(4).	Dumas.
19,16	18,85	19,03	19,19	18,99	18,96	18,96

Fremy bestätigt Berzelius' Atomgewicht 18,85. Durch Umwandlung von Fluornatrium in schwefels. Natron erhielt Louyet (*Ann. Chim. Phys.* [3] 25, 291; *J. B.* 1849, 255) die Zahl 19,14, Dumas (*Ann. Chim. Phys.* [3] 55, 129; *J. B.* 1859, 3) 19,06 (für Na = 23). Letzterer durch Umwandlung von Fluorkalium in schwefels. Kali die Zahl 18,99. S. auch Gore's Versuche über die Zusammensetzung der Fluorwasserstoffsäure.

Verbindungen des Fluors.

Fluor und Wasserstoff.

Fluorwasserstoffsäure oder *Flußsäure. Flußspathsäure.* HF. — *Darstellung.* a. *Der wasserfreien Säure.* 1. Durch Erhitzen von Fluorwasserstoffkalium. Fremy. Man bringt geschmolzenes und wieder erkaltetes Fluorwasserstoffkalium in eine Platinretorte, befreit es durch nochmaliges Schmelzen von der letzten Spur Wasser, fügt die Retorte luftdicht an das etwa 0,9 M. lange Platinrohr eines mit Eis und Chlorcalcium gefüllten Kühlapparats und dieses mit Hülfe eines Platinrohrs, welches mit aufwärts gerichtetem Gasentweichungsrohr versehen ist, an eine ebenfalls in der Kältemischung stehende Platinflasche. Die Fugen der gut in einander passenden Theile des Apparats werden an den der Hitze ausgesetzten Stellen durch geschmolzenen Schwefel und Kienruß, an den kalten Stellen durch geschmolzenes Paraffin und Kienruß luftdicht geschlossen. Man erhitzt all-

mählich und vorsichtig, und zwar, um das gegen Ende der Destillation eintretende Stoßen möglichst zu vermeiden, vorzüglich die Seitenwandungen der Retorte; wenn der Boden der Retorte rothglüht, ist die Operation beendet. — Um Spuren übergerissener Salze zu entfernen, wird die erhaltene Säure nochmals aus warmem Wasser von nicht mehr als 39° rectificirt, ohne daß man sie dabei der Luft aussetzt. Gore. — 2. Durch Reduction von Fluorblei, Fremy, von Fluorsilber durch Wasserstoff. Gore.

b. *Der wässrigen oder doch nicht völlig wasserfreien Säure.* 1. Man erhitzt 1 Theil gepulverten, kieselsäurefreien Flußspath in einer Retorte von Platin oder Blei, welche letztere nicht mit Zinn gelöthet sein darf, mit 2 Th. Vitriolöl und fängt die Säure in einer durch Eis kalt gehaltenen Vorlage von Platin oder Blei auf. Gay-Lussac u. Thénard. — 2. Man erhitzt 1 Th. Kryolith mit 2½ Th. Vitriolöl in demselben Apparate. Luboldt (*J. pr. Chem.* 76, 330; *J. B.* 1859, 105). — 3. Man erhitzt trocknes Fluorchrom, wie es durch Auflösen von frisch gefälltem Chromoxyd in wässriger Flußsäure und Abdampfen bis zur Trockne erhalten wird. Gore.

Soll wässrige Flußsäure erhalten werden, so läßt man den Hals der Retorte oder das Gasleitungsrohr ganz wenig in Wasser eintauchen, oder man stellt in die aus Blei gefertigte Vorlage eine Platinschale mit Wasser, welches den Flußsäuredampf rasch verschluckt. Siehe A. Stromeyer (*Ann. Pharm.* 100, 96; *J. B.* 1856, 723), H. Briegleb (*Ann. Pharm.* 111, 380), Dexter (*Sill. Am. J.* [2] 42, 110; *J. B.* 1866, 139). — Hält der Flußspath, wie meistens der Fall, Kieselsäure, so geht mit dem Fluorwasserstoff Fluorkiesel über, welcher sich schon aus dem kalten Gemisch in Blasen entwickelt, und daher nach H. Rose durch mehrtägiges Stehen der Mischung vor der Destillation meist entfernt wird. Wässriges Fluorkalium oder Kalilauge, welche man in kieselhaltige Flußsäure eintropft, fällen Fluorkieselkalium, von dem man die klare Flüssigkeit abgießt und destillirt. Berzelius. A. Stromeyer. Hält der Flußspath Bleiglanz oder Schwefelkies, so gehen schweflige Säure und Schwefelwasserstoff über, die sich unter Abscheidung von Schwefel zersetzen. Berzelius. Käufliche wässrige Flußsäure hält gewöhnlich Schwefelsäure und schweflige Säure, Kieselfluorwasserstoff, Salzsäure, Arsen, Eisen, Kalk, Blei und andere feuerbeständige Stoffe. Ein kleiner Bleigehalt wird aus starker Säure nicht durch Schwefelwasserstoff, aber theilweise durch Salzsäure oder Schwefelsäure gefällt. Arsen wird nur dann durch Schwefelwasserstoff vollständig gefällt, wenn die Flüssigkeit weniger als 40 Proc. wasserfreie Säure hält. Zur Reinigung verdünnt man, bis der Gehalt an Säure weniger als 40 Proc. beträgt, leitet überschüssigen Schwefelwasserstoff ein, um schweflige Säure und Arsen zu entfernen, setzt etwas mehr kohlens. Kali zu, als zur Neutralisation des vorher ermittelten Gehalts an Schwefelsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure erforderlich ist, gießt die Flüssigkeit vom Bodensatz ab, entfernt noch zurückgebliebenen Schwefelwasserstoff durch vorsichtigen Zusatz von kohlens. Silber, Fluorsilber oder Silberoxyd und destillirt aus einer Bleiretorte mit Platinkühlrohr, die man in ein auf 160 bis 240° erwärmtes Oelbad stellt. Berührung der reinen Säure mit Blei ist zu vermeiden. Gore.

Eigenschaften. Die völlig wasserfreie Flußsäure ist eine farblose, durchsichtige, sehr dünne und bewegliche Flüssigkeit, die an der Luft stark raucht und begierig Wasser anzieht. Spec. Gew. 0,9879 bei 12°,6, verglichen mit Wasser von derselben Temperatur. (Zwei weniger zuverlässige Versuche hatten 0,9885 bei 13°,6 und 0,9922 bei 11°,1 ergeben, eine etwas weniger reine Säure 1,036 bei 15°,6). Bei —34°,5 ist die Säure noch völlig beweglich und raucht dann wenig. Siedpunct (nicht weit über 15°, Berzelius), 19°,4; Dampfspannung bei 15°,5 = 394 Mm., beim Oeffnen eines mit Flußsäure von dieser Temperatur gefüllten Gefäßes entweicht ein Dampfstrahl. Der Dampf ist

farblos und durchsichtig. Die Säure leitet bei Anwendung von Platinelektroden die Elektricität besser als reines Wasser. GORE. Der Dampf ist sehr ätzend und giftig. Schon der Dampf macht Schmerzen unter den Nägeln, kleine Tropfen selbst der wässrigen Säure machen auf der Haut weiße, heftig schmerzende Flecke, die sich in eine Eiterblase erheben und oft Wundfieber veranlassen. Aetzlauge, dann erweichende Umschläge und Oeffnen der Eiterblasen sind hierbei dienlich. Röthet stark Lackmus. GAY-LUSSAC u. THÉNARD.

				Maß.	Dichte.
H	1	5,00	H-Gas	1	0,0691
F	19	95,00	F-Gas	1	1,3129
HF	20	100,00	HF-Gas	2	1,3820
				1	0,6910

100 Th. Flußsäure, mit überschüssigem Kalk abgedampft, vermehren dessen Gewicht um 54,99 und 55,267 Th. (Rechn. 55,00). GORE. — Erhitzt man 1 Maß Wasserstoff mit der äquivalenten Menge Fluorsilber, worin 19 Gewichtsth. Fluor, so erhält man 2,005 Maß Fluorwasserstoff. Dieser hält also auf 1 Gewichtstheil Wasserstoff 19 Gewichtstheile Fluor und sein spec. Gew. ist das Zehnfache des Wasserstoffs. GORE.

LOUYET hielt die aus Flußspath mit Hülfe von Vitriolöl dargestellte Säure für ein Hydrat und die durch wasserfreie Phosphorsäure daraus abzuscheidende wasserfreie Säure für ein bei -12^0 nicht verdichtbares Gas. FREMY (welcher die wasserfreie Säure bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, in der Kältemischung verdichtbar fand), PFAUNDLER und vorzüglich GORE widerlegen diese Angaben.

Aus der Wärmeentwicklung, welche beim Einwirken von Flußsäure auf Kieselsäure in wässriger Lösung statt hat, und welche proportional der Menge der Flußsäure steigt, bis auf 1 At. Kieselsäure 8 At. Flußsäure verbraucht sind, bei Flußsäure über diese Menge hinaus aber viel geringer wird, schließt JUL. THOMSEN (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 593), daß sich die Flußsäure der Kieselsäure gegenüber als einbasische Säure: $H.F^2H$ verhält. Die Gruppe $F^2H = FH$ würde somit das (bei anderen Reactionen auflösbare) Radical der Flußsäure darstellen und die obige Reaction wäre durch die Gleichung: $H^4.O^4.Si + 4HFH = H^4.F^4.Si + 4H.O.H.$ auszudrücken.

Zersetzungen. 1. Bei der Elektrolyse wird an der Kathode Wasserstoff entwickelt, Anoden von Platin, H. DAVY, oder Palladium werden unter Bildung von Fluormetall angegriffen; bei Anwendung einer Goldanode findet kaum Leitung statt, doch bedeckt sich dieselbe allmählich mit einem röthlichbraunen Ueberzuge und an den Rändern mit einigen grünen, an der Luft roth werdenden Krystallen. Anoden von dichter Gaskohle zerbröckeln bald, solche von Holzkohle zerbrechen schon bei bloßem Eintauchen und zerspringen beim Durchleiten des Stroms sehr heftig. Ein besonderer Geruch war über der Anode nicht wahrzunehmen, doch entwickelte sich beim Herausnehmen aus der Flüssigkeit neben dem starken Geruch der Säure ein schwach chlorähnlicher Geruch. GORE. Bei der Elektrolyse conc. wässriger Flußsäure wird nur ihr Wasser zersetzt. FARADAY. FREMY. So ist es bei Anwendung 10procent. Säure, bei 80proc. wird auch ein Theil des Fluorwasserstoffs zerlegt, wie aus der langsamen Anätzung der Platinanode hervorgeht. In beiden Fällen riecht der entwickelte Sauerstoff sehr stark nach Ozon. Mit wasserfreier Phosphorsäure oder mit einem gleichen Maß Vitriolöl gemischte 30procentige Säure verhält sich ähnlich. Bei Zusatz von seleniger Säure wurde die Anode nicht angegriffen und Ozon erst dann entwickelt, als sich fast alles Selen auf der die Kathode bildenden Platinschale abgeschieden hatte. Mit dem gleichen Maß starker Salzsäure vermischte Flußsäure entwickelt Chlor und Wasserstoff, mit conc. Salpetersäure vermischte gewöhnlichen Sauerstoff, in beiden Fällen wird die Platinanode kaum angegriffen. GORE. — 2. Die Nichtmetalle, und mit Ausnahme der Alkalimetalle, auch alle Me-

talle sind bei —29 bis —18° ohne Wirkung auf die wasserfreie Säure; Kalium und Natrium wirken auf dieselbe ähnlich wie auf Wasser, das erstere unter lebhafter Feuererscheinung. GORE. Die aus Flußspath mit Schwefelsäure dargestellte (also wohl nicht völlig wasserfreie) Säure verwandelt außer Kalium und Natrium auch ungeglühtes Silicium, Tantal, Zink, Eisen und Mangan unter Entwicklung von Wasserstoff in Fluormetall. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. BERZELIUS. Die wässrige Säure greift alle Metalle mit Ausnahme des Goldes und der Platinmetalle mehr oder weniger leicht an.

3. Die Flußsäure (auch die völlig wasserfreie, GORE) verwandelt Borsäure in Fluorbor, Kieselsäure in Fluorsilicium, doch wird nach GORE bei —29 bis —18° durch wasserfreie Flußsäure nur die durch Fällung erhaltene, fein vertheilte Kieselsäure, nicht aber Quarz oder Sand heftig angegriffen. Sie vereinigt sich begierig mit Titansäure, Tantalsäure, Antimonsäure, Wolframsäure, Molybdänsäure, schwefliger Säure. BERZELIUS. Mit wasserfreier Phosphorsäure, Schwefelsäure (s. unten), Molybdänsäure, Vanadinsäure, Niobsäure vereinigt sich die völlig wasserfreie Flußsäure heftig; wasserfreie selenige und arsenige Säure lösen sich reichlich, wasserfreie Titansäure, Wolframsäure und antimonige Säure werden wenig oder nicht gelöst. GORE. Bei derselben Temperatur bewirken fast alle Metalloxyde mehr oder weniger heftige Zersetzung der völlig wasserfreien, GORE, und der gewöhnlichen Säure.

Alle folgenden Angaben beziehen sich auf die Wirkung der völlig wasserfreien Flußsäure bei —29 bis —18°. Kali- und Natronhydrat, Baryt, Bariumhyperoxyd, Strontian, Kalk werden unter heftiger, Magnesia unter weniger heftiger Einwirkung in Fluormetalle umgewandelt und zum Theil gelöst. Die Oxyde von Beryllium, Lanthan, Antimon, Wismuth, Silber zeigen heftige Einwirkung, ohne sich zu lösen. Thonerde, die niederen Oxyde von Titan und Vanadin, Zink-, Blei-, Quecksilberoxyd und Quecksilberoxydul werden zu Fluormetallen, Chrom- und Uranoxyd werden reichlich, Platinoxyd wird wenig gelöst. Ceroxyd, Eisenoxyd, Kobalt- und Nickeloxydul, Zinnoxydul und -Oxyd, Kupferoxydul, die Hyperoxyde von Mangan, Blei und Silber, Thalliumoxyd wirken nicht ein. — Sämmtliche kohlensaure Salze zersetzen sich mit der Säure unter Aufschäumen, die der Alkalien und Erdalkalien mit großer Heftigkeit. Borsaures Ammoniak und geschmolzener Borax wirken mit großer Heftigkeit ein. — Die phosphorsauren Salze von Ammoniak, Kalk, Uran, Kupfer werden ganz oder theilweise gelöst. — Zweifach-schwefligs. Natron wird unter Aufschäumen gelöst. — Die schwefelsauren Salze des Ammoniaks, der Alkalien und Erdalkalien werden unter heftiger Einwirkung gelöst; Chromalaun löst sich zur violetten Flüssigkeit; schwefels. Kobaltoxydul wird nicht verändert. — Jodsaures Kali wirkt etwas ein, aber ohne daß Jod frei wird. — Broms. Kali zersetzt sich mit der Säure rasch unter Freiwerden von Brom, chlors. Alkali unter Entwicklung von Unterchlorsäuredampf, chlors. Baryt und überchlors. Kali werden nicht merklich angegriffen. — Salpeters. Kali löst sich mit Zischen, dabei und bei der Einwirkung auf salpeters. Baryt, Strontian, Blei- und Uranoxyd wird Salpetersäure frei; salpeters. Silberoxyd scheint nicht angegriffen zu werden. — Glas wird von der flüssigen Säure rasch zerfressen, während der trockne Dampf derselben auch nach Wochen nicht einwirkt. GORE. Bei PFAUNDLER's Versuchen ätzte von Vitriolöl absorbirte und durch Erhitzen wieder entwickelte oder über wasserfreie Phosphorsäure geleitete Flußsäure noch Glas, doch glaubt auch PFAUNDLER, daß dieses durch ganz wasserfreie Säure nur schwierig und langsam geschehe. — Wolframsaures Ammoniak und Natron werden heftig zersetzt, letzteres gelöst, ersteres nicht. — Molybdäns. Ammoniak zeigt ohne Lösung heftige, natürliches molybdäns. Bleioxyd keine Einwirkung. — Vanadins. und metavanads. Ammoniak wirken heftig ein, ersteres löst sich theilweise, letzteres ganz zur gelben Flüssigkeit. — Chroms. Ammoniak, Kali, Natron werden unter Entwicklung von Fluorchromdampf zu blutrothen Flüssigkeiten, basisch-chroms. Bleioxyd wird theilweise, gelbes chromsaures ganz zur gelben Flüssigkeit gelöst. — Feuchte Krystalle von übermangans. Kali lösen sich unter Zischen zur tief grünen Flüssigkeit. — Arsenigs.

und arsens. Ammoniak, arsens. Ammoniak-Magnesia, arsenigs. Kupferoxyd zersetzen sich mit der Säure. — Phosphorcalcium zersetzt sich heftig damit; Phosphorkupfer wirkt nicht ein. — Die Schwefelalkalien und Schwefelerdalkalien werden unter Schwefelwasserstoffentwicklung, zum Theil auch unter Abscheidung von flüssigem Schwefel heftig zersetzt. Schwefel-Arsen, -Antimon, -Molybdän, -Zink, -Kadmium, -Zinn, -Eisen, -Blei, -Kupfer, -Quecksilber, -Palladium wirken nicht ein. — Jodkalium, -Natrium, -Barium und -Calcium geben heftige Zersetzung, die drei letzteren unter Freiwerden von Jod. Arsen- und Antimonjodür, Kupferjodür, Jod-Zink, -Kadmium, -Blei, -Quecksilber, -Silber, Platinjodid werden nicht zersetzt. — Bromkalium, -Barium, -Calcium werden unter starkem Aufbrausen zersetzt, das erstere zugleich gelöst. Antimonbromür wird, ohne sich zu lösen, wie durch Wasser zersetzt. Bromzink und -Kadmium werden nur wenig angegriffen. Phosphorchlorid zersetzt sich heftig mit der Säure unter Bildung eines weißen Pulvers. Die Chlorverbindungen des Ammoniums, der Alkali- und Erdalkalimetalle werden unter starkem Aufschäumen zersetzt und die der ersteren gelöst. Antimon- und Titanchlorid zersetzen sich ebenfalls unter starkem Aufschäumen, sehr zerfließliche Rückstände bildend. Die flüssigen Chlorverbindungen von Kohlenstoff, Phosphor, Schwefel, Arsen und Zinn, sowie Chromoxychlorid mischen sich nicht mit der Säure. Fester Anderthalbchlorkohlenstoff, Chromchlorid, Chlorkadmium, -Mangan, -Nickel, -Kobalt, -Blei, -Kupfer, -Quecksilber, -Silber werden nicht zersetzt. — Fluorborkalium und -Natrium werden nicht zersetzt. Die Fluorsiliciumverbindungen derselben Metalle, sowie Fluortitankalium werden heftig zersetzt, erstere mit starkem Aufschäumen.

Cyankalium wird unter Blausäureentwicklung heftig zersetzt, Cyanquecksilber wird heftig zersetzt. Wasserfreies Blutlaugensalz löst sich unter heftiger Einwirkung; die Lösung trübt sich durch Wasser; rothes Blutlaugensalz wird zur gelben Flüssigkeit gelöst. — Mit Holzgeist, Weingeist und Aether mischt sich die Säure unter Zersetzung. — Oxalsäure, oxals. und benzoes. Ammoniak wirken wenig ein. — Paraffin wird nicht angegriffen. — Benzol mischt sich nicht mit der Säure. — Terpentinöl explodirt und bildet blutrothe Flüssigkeit. — Guttapercha, Cautschuk, Ebonit, Parkesin, weißes Wachs, Siegellack, Gummi arabicum, Bernstein, Copal, Dammar, Gummigutt, Wachholderharz, Kino, Kowrie, Schellack, Fichtenharz werden rasch zerstört und die meisten dieser Stoffe rasch zu rothen Flüssigkeiten gelöst. — Wallrath, Stearinsäure und Myrthenwachs werden nur wenig angegriffen. Caffeïn, Indigo, Milchzucker und Rohrzucker lösen sich reichlich und rasch. — Schießbaumwolle löst sich augenblicklich zur farblosen Flüssigkeit, die beim Verdampfen eine entzündliche Haut zurückläßt. — Seide, Papier, Baumwolle, Gelatin, Pergament werden augenblicklich zu klebrigen Flüssigkeiten gelöst. — Horn schwillt zur voluminösen weißen Masse auf. — Carragheenmoos, Zunder, Flanell werden langsamer angegriffen, Badeschwamm von allen porösen organischen Substanzen am wenigsten.

Der Dampf der Säure verkohlt Kork und wirkt auf Holz, Papier, reinen und vulkanirten Kautschuk, Guttapercha und Wachs langsamer, aber ähnlich wie die flüssige Säure. Siegellack absorbirt den Dampf und wird weich und locker. Kohle, Schwefel und Selen werden nicht verändert. Gore.

Verbindungen. a. *Mit Wasser.* Die wasserfreie Flußsäure zieht an feuchter Luft Wasser an, raucht dabei und erhitzt sich bis zum Kochen. Die conc. wässrige Säure raucht an der Luft. Ihr spec. Gew. kann bei einem gewissen Wassergehalt bis zu 1,25 steigen. H. Davy. Vierzigprocentige Säure erstarrt bei -32^0 nicht, auch nicht wenn sie mit $^1/_2$ Maß, unvollständig wenn sie mit $^3/_4$ Maß Wasser verdünnt ist; mit dem gleichen Maß vermischt gefriert sie vollständig, ohne daß dabei Säuredampf bemerkbar wird. Schon ein geringer Gehalt an Fluorwasserstoff erniedrigt den Gefrierpunct des Wassers stark. Gore.

Conc. wässrige Flußsäure wird beim Erhitzen durch Säureverlust schwächer. — Mit Wasser verdünnte Flußsäure wird durch Abdestilliren eines Theils concentrirter, bis sie bei 120^0 Siedpunct, 1,15 spec. Gew. und 35,37 Proc. HF unverändert überdestillirt. Bineau (*Ann. Chim. Phys.* [3] 7, 257; *Berzel.*

J. B. 24, 80). Der Gehalt des Rückstandes an Fluorwasserstoff beträgt, wenn er constant geworden, zwischen 36 und 38 Proc., ohne daß ein bestimmtes Hydrat erhalten wird. An der Luft neben Vitriolöl und Aetzkalk verliert diese Säure an Gehalt, unter denselben Umständen wird eine Flußsäure von 31,6 Proc. stärker, bis in beiden Fällen ein Rückstand mit 32,5 bis 32,7 Proc. HF bleibt, welcher sich dann als Ganzes verflüchtigt. ROSCOE (*Ann. Pharm.* 116, 218; *J. B.* 1860, 65).

Verhalten gegen Metalle, Metalloïde und bei der Elektrolyse s. oben. Gegen Basen und Salze verhält sich die wässrige Säure meist wie die wasserfreie. — Guttapercha wird selbst von rauchender wässriger Flußsäure nicht merklich angegriffen, daher Gefäße davon zum Aufbewahren der Säure dienen. STÄDELER (*Ann. Pharm.* 87, 137; *J. B.* 1853, 333). Siebenzigprocentige Säure, die 5,76 Proc. Schwefelsäure hielt, ließ sich nicht in Guttaperchaflaschen bewahren, diese Säure verwandelte Filtrirpapier sofort in eine Gallerte. Die wässrige Säure greift vulkanisirtes Kautschuk wenig an. GORE.

Ueber *Fluorkohlenstoff* s. I, 2, 430.

Fluor und Bor.

A. *Fluorbor* oder *Fluorboron.* BF^3. — *Darstellung.* 1. Man erhitzt 1 Th. wasserfreie Borsäure mit 2 Th. kieselsäurefreiem Flußspath in einem schiefliegenden beschlagenen Flintenlaufe bis zum Weißglühen. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. $3CaF^2 + 7B^2O^3 = 3Ca.O^2.B^4O^6 + 2BF^3$. — 2. Man erhitzt im Glaskolben ein Gemenge von 1 Th. wasserfreier Borsäure mit 2 Th. Flußspath und 12 Th. Vitriolöl, J. DAVY, oder mit 1 Th. Flußspath und 20 Th. Vitriolöl. FERRARI (*J. Pharm.* 19, 48). Das so bereitete Gas hält nach BERZELIUS sehr viel Fluorkieselgas, welches sich durch krystallisirte Borsäure nur unvollkommen entziehen läßt. — 3. Man erhitzt ein Gemenge von Fluorborkalium mit 15 bis 20 Proc. geschmolzener und gepulverter Borsäure und Vitriolöl, welches alles Fluor als Fluorbor entwickelt. $6KF,BF^3 + B^2O^3 + 6H^2.O^2.SO^2 = 8BF^3 + 6KH.O^2.SO^2 + 3H^2O$. H. SCHIFF (*Ann. Pharm. Suppl.* 5, 172). — Das Gas wird über Quecksilber aufgefangen.

Farbloses Gas von 2,3124 spec. Gew. DUMAS, 2,3694 THOMSON, 2,3709 J. DAVY. Verdichtet sich bei —110° unter starkem Druck zur leicht beweglichen farblosen Flüssigkeit, ohne zu gestehen; Abnahme des Druckes oder Steigen der Temperatur bewirkt sogleich Rückkehr in Gasform. FARADAY. (*Ann. Pharm.* 56, 152; *Berz. J. B.* 26, 34). Nicht brennbar, unterhält die Verbrennung nicht, riecht stechend und höchst erstickend. Röthet Lackmus. Verkohlt organische Stoffe schnell. Erzeugt an der Luft, insofern sie Wasser hält, äußerst dicke weiße Nebel. Der in diesem Gase überspringende elektrische Funken zeigt im Spectroskop eine blaue Linie. SEGUIN (*Compt. rend.* 54, 933; *J. B.* 1862, 33).

			BERZELIUS.		Maß.	Spec. Gew.
B	11	16,18	16,24	Borgas	1	0,760121
3 F	57	83,82	83,76	Fluorgas	3	3,938808
BF^3	68	100,00	100,00	Fluorborgas	2	4,698929
					1	2,349265

Zersetzungen. 1. Durch Wasser s. unten. — 2. Erhitztes Kalium bedeckt sich im Fluorborgase mit einer schwarzen Rinde und verbrennt, indem diese birst, mit röthlicher, BERZELIUS, lebhafter Flamme. Dabei verschluckt es dem Raum nach fast 3 Mal (Rechnung nach der unten angeg. Gleichung 2,67)

so viel Fluorborgas, als es aus Wasser Wasserstoff entwickelt und verwandelt sich in eine braune schmelzbare Masse, aus welcher Wasser Fluorkalium oder Fluorwasserstoffkalium (Fluorborkalium? Kr.) aufnimmt und Bor abscheidet. Gay-Lussac u. Thénard. Wohl so: $3K + 4BF^3 = 3KF,BF^3 + B$. Natrium verhält sich ähnlich, aber verbrennt lebhafter und verschluckt mehr Gas. Rothglühendes Eisen ist ohne Wirkung. — 4. Gebrannter Kalk absorbirt das Fluorborgas schnell, besonders beim Erwärmen, und wird zur schmelzbaren Masse, welche mit Vitriolöl Fluorbor entwickelt. J. Davy (*N. Edinb. Phil. J.* 17, 246). Hierbei entsteht wohl ein Gemenge von Fluorborcalcium und bors. Kalk: $4CaO + 8BF^3 = 3(CaF^2,2BF^3) + Ca.O^2.(BO)^2$. — Zersetzung mit Ammoniak s. bei diesem. Einwirkung von Mennige nach Baudrimont (I, 2, 430). — 4. Leitet man Fluorbor in Weingeist, bis dieser durch Abscheidung von Borsäure zur rauchenden Gallerte wird, und destillirt, so geht Aether über. Desfosses. Liebig u. Wöhler (*Pogg.* 24, 171; *Berz. J. B.* 13, 221). — Fluorbor verbindet sich mit Schwefelsäure.

B. *Fluorborwasserstoffsäure. Vierfach-flußsaure Borsäure.* HF,BF^3. — 1. Kommt Fluorbor (oder Fluorborsäure) mit einer größeren Menge Wasser zusammen, so wird $^1/_4$ des Bors als Borsäurehydrat abgeschieden, während die Fluorborwasserstoffsäure gelöst bleibt. $8BF^3 + 3H^2O = 6(HF,BF^3) + B^2O^3$. — 2. Dieselbe Säure erhält man durch Auflösen von kryst. Borsäure in verdünnter wässriger Flußsäure bis zur Sättigung. Berzelius. $B^2O^3 + 8HF = 2HF,BF^3 + 3H^2O$.

Läßt man Fluorborwasserstoffsäure für sich verdampfen, so entwickelt sich Flußsäure und es bleibt Fluorborsäure; in Berührung mit Borsäure nimmt die Flüssigkeit in dem Verhältniß, wie ihr Wasser verdampft, wieder Borsäure auf, bis alles in Fluorborsäure übergegangen ist.

Fluorbormetalle. MF,BF^3. — 1. Viele Fluormetalle nehmen 1 At. Fluorbor auf. — 2. Durch Auflösen von Metalloxyden oder kohlens. Salzen in Fluorborwasserstoffsäure. — 3. Durch Zusammenbringen von Fluormetallen mit Fluorborsäure. $H^2O,B^2O^3,6HF + 2MF = 2MF,BF^3 + 4H^2O$. — 4. Durch Zusammenbringen von Fluorwasserstoffmetallen mit Borsäure, wobei die Hälfte des Metalls als Oxyd frei wird. $4MF,HF + B^2O^3 = 2MF,BF^3 + 2M.O.H + H^2O$. Hieraus erklärt sich die zuerst von Zeise (*Schw.* 32, 306) beobachtete Erscheinung, daß die Lösungen der Fluorwasserstoffalkalimetalle, welche sauer reagiren, durch Zusatz von Borsäure alkalisch werden. — Die Fluorbormetalle sind krystallisirbar und meist in Wasser löslich. Sie gehen in der Glühhitze unter Entwicklung von Fluorbor in Fluormetalle über. Mit Vitriolöl destillirt, liefern sie außer Fluorborgas auch tropfbare flußsaure Borsäure mit überschüssiger Flußsäure und lassen schwefels. Salz. Berzelius. Mit kohlens. Alkalien geschmolzen, liefern sie ein Gemenge von Fluoralkalimetall und bors. Alkali. Marignac (*Anal. Zeitschr.* 1, 405; *J. B.* 1862, 569).

C. *Fluorborsäure. Dreifach-flußsaure Borsäure.* $H^2O,B^2O^3,6HF$ oder $4H^2O,2BF^3$; vielleicht $H^2.O^2.BF,2HF$, also Fluoroxybor-Fluorwasserstoffsäure. — 1. Wasser verschluckt bei gewöhnlicher Temperatur rasch und unter starker Erhitzung etwa 700 Maß Fluorborgas und wird zum farblosen, rauchenden Oel von 1,770 spec. Gew., welches sehr ätzend wirkt und organische Stoffe verkohlt. Es verliert beim Kochen etwa $^1/_5$ des aufgenommenen Fluorborgases als solches, kocht dann erst weit über 100° und läßt sich unzersetzt

destilliren. J. DAVY. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — 2. Löst man krystallisirte Borsäure in conc. Flußsäure nicht ganz bis zur Sättigung, concentrirt anfangs durch Abdunsten und erhält dann noch eine halbe Stunde im bedeckten Platintiegel im Sieden, so bleibt Fluorborsäure von 1,5842 spec. Gew., welche beim Abdampfen und Glühen mit überschüssigem Bleioxyd eine der Formel $H^2O,B^2O^3,6HF,H^2O$ entsprechende Menge Wasser verliert. BERZELIUS. Doch vermuthet BERZELIUS in DAVY's Säure 1 At. Wasser weniger. — Zersetzt sich mit Wasser in Fluorborwasserstoffsäure und sich abscheidende Borsäure. $4(H^2O,B^2O^3,6HF) = 6(HF,BF^3) + B^2O^3 + 13H^2O$.

Fluorborsaure Salze. — Die Fluorborsäure bildet mit Basen eigenthümliche Salze. BERZELIUS. Nur Kali und Natronsalze sind bekannt und erstere durch Zusammenschmelzen von Fluorkalium mit Borsäure, letztere durch Zusammenkrystallisiren von Borsäure oder bors. Natron mit Fluornatrium erhalten. S. beim Kalium und Natrium.

Fluor und Phosphor.

Fluorphosphor. — Wird nach DAVY und DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 31, 435; *Berz. J. B.* 7, 111) durch Destillation von Fluorblei oder Fluorquecksilber mit Phosphor als farblose, sehr rauchende Flüssigkeit erhalten, dem Phosphorchlorür entsprechend. Nach GAY-LUSSAC u. THÉNARD werden Fluormetalle durch Glühen mit Phosphorgas nicht zersetzt, außer bei Gegenwart von Kieselsäure. Als PFAUNDLER ein Gemenge von Fluorblei mit amorphem Phosphor in einer Glasretorte erhitzte, zeigte sich nur an den Berührungsstellen des Glases Aetzung und Zersetzung, der meiste Phosphor destillirte unverändert. In einer Glasröhre glühendes Fluorblei wurde im Phosphordampf zu Metall reducirt, aus der stark geätzten Röhre entwichen wenig, bei —20° nicht condensirbare saure Dämpfe. Geschmolzenes Fluorsilber bildet im Dampfe des Phosphorchlorids Chlorsilber und vielleicht Fluorphosphor, doch wird das auftretende Gas sogleich vom Glase zersetzt. PFAUNDLER.

Fluor und Schwefel.

A. *Fluorschwefel.* — Durch Destillation von Fluorblei oder Fluorquecksilber mit Schwefel. H. DAVY. DUMAS. Unter 140° wird Fluorblei nicht durch Schwefel zersetzt, darüber hinaus entsteht Fluorsilicium. PFAUNDLER.

B. *Schwefelsaure Flußsäure.* — Wasserfreie Flußsäure vereinigt sich mit Schwefelsäureanhydrid unter Zischen und starker Wärmeentwicklung zur farblosen Flüssigkeit, welche bei 1 At. SO^3 auf 6 At. HF weniger raucht als einer der beiden Bestandtheile, den elektr. Strom schlechter leitet als wasserfreie Flußsäure und sich mit mehr Schwefelsäureanhydrid mischt. GORE. Der Flußsäuredampf wird von Vitriolöl verschluckt und beim Erhitzen unverändert wieder entwickelt. PFAUNDLER. Mit Vitriolöl mischt wasserfreie Flußsäure bei —29 bis —18° sich ruhig. GORE.

C. *Schwefelsaures Fluorbor.* — Vitriolöl von 1,85 spec. Gew. verschluckt 50 Maß Fluorbor; man erhält diese Verbindung auch bei Darstellung von Fluorbor nach 2 gegen Ende der Operation als Destillat. — Sehr dickflüssiges, rauchendes Gemisch, flüchtiger als Vitriolöl. — Erzeugt beim Vermischen mit Wasser einen weißen, sehr dichten Niederschlag. J. DAVY.

Fluor und Selen.

Fluorselen. — Selendampf über in einer Platinkugel schmelzendes Fluorblei geleitet, liefert Fluorselen, welches sich in der Vorlage zu Krystallen verdichtet. Diese Krystalle lassen sich in starker Hitze unzersetzt verflüchtigen, sie lösen sich in conc. Flußsäure, aber werden durch Wasser sogleich zersetzt. G. J. KNOX.

Fluor und Chlor.

Fluorchlor. ClF? — Wird nach PRATT beim Vermischen von Flußsäure mit unterchloriger Säure als intensiv gefärbtes Gas erhalten, welches Silber in ein Gemenge von Chlorsilber und Fluorsilber verwandelt.

Fernere Verbindungen des Fluors.

Mit Stickstoff. — Mit den Metallen bildet das Fluor 3 Klassen von Verbindungen. a. *Fluormetalle*, *Fluorüre*, *neutrale* oder *trockne Fluormetalle*, MF. — Sie bilden sich 1. beim Zusammenbringen von Flußsäure mit überschüssigem Metall unter Wasserstoffentwicklung. — 2. Beim Zusammenbringen von Metalloxyden oder kohlens. Salzen mit Flußsäure, wobei das gebildete Fluormetall sich entweder sogleich abscheidet, oder durch Abdampfen und Glühen erhalten wird. Quecksilberoxydul wird von Flußsäure kaum angegriffen, das kohlens. Salz wird in Fluorquecksilber verwandelt. FINKENER. Auf Goldsäure wirkt Flußsäure nicht ein. FREMY. S. auch gewässerte Fluormetalle. — 3. Beim Erhitzen einiger elektronegativer Metalle (Antimon) mit Fluorblei oder Fluorquecksilber. — 4. Glüht man mit Thonerde gemengten Flußspath im Kohlenschiffchen bei Eisenschmelzhitze im Salzsäurestrom, so werden Chlorcalcium und Fluoraluminium, in derselben Weise auch Fluorchrom und Fluorzirkonium gebildet. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 49, 79; *J. B.* 1856, 301 u. 344). — 5. Beim Erhitzen von Flußspath mit Kieselsäure oder Chromsäure und Vitriolöl werden flüchtiges Fluorsilicium und Fluorchrom erhalten. — Nicht oder nur selten durch doppelte Zersetzung, wo meist Doppelverbindungen entstehen. BERZELIUS. FREMY. — Die Fluormetalle sind ohne Metallglanz, gasförmig (Fluorsilicium und Fluorchrom) oder fest, meist leicht schmelzbar, den Chlormetallen ähnlich und mit diesen und den Jodmetallen isomorph. Ihre Zersetzung durch Elektrolyse (I, 2, 429). Sie werden nicht durch Glühen für sich oder mit Kohle zersetzt. Auch das Fluorsilber ist nicht durch Hitze allein zerlegbar, FREMY, PFAUNDLER, das Fluorquecksilber verdampft unzersetzt. FREMY. Sauerstoff wirkt weder bei 15°, noch bei Rothgluth, noch in wässriger Lösung auf Fluorsilber, GORE; im Platinrohr befindlicher Flußspath im Gebläsefeuer einem Sauerstoffstrom ausgesetzt, bildet basisches Fluorcalcium und ein das Platin und Glas angreifendes Gas, Fluorblei verdampft bei Rothgluth im Sauerstoffgase unzersetzt. FREMY. Wasserstoff zersetzt trocknes Fluorsilber oder seine wässrige Lösung auch in der Sonne nicht, GORE, aber reducirt Fluorsilber, Fluorblei und viele andere Fluormetalle unter der Glühhitze mit Bildung von Fluorwasserstoff. FREMY, GORE. Flußspath wird bei Rothgluth durch Wasserstoff nicht zersetzt. FREMY. An der Luft in einer Wasserdampf haltenden Flamme geglüht, verwandeln sich mehrere Fluormetalle, wie Flußspath oder Kryolith, indem sie das Fluor als Fluorwasserstoff verlieren, in Metalloxyde, SMITHSON (*Ann. Phil.* 23, 100), oder lassen wie Fluorsilber Metall. PFAUNDLER. Wasserdampf zersetzt bei Rothgluth das Fluorcalcium vollständig, das Fluorblei unter Bildung von Oxyfluorür, FREMY, das Fluorsilber bei anfangender Rothgluth unter Abscheidung von Silber. GORE. Schwefelkohlenstoff zersetzt bei Rothgluth den Flußspath unter Bildung von Schwefelcalcium, liegt der Flußspath im Kohlenschiffchen, so scheint Fluorkohle aufzutreten; im Glasrohr werden auch schweflige Säure,

Kohlensäure und Kohlenoxyd gebildet, deren Sauerstoff aus der Kieselsäure stammt. FREMY. Verhalten gegen Phosphor (I, 2, 438). Chlor, Brom und Jod (I, 2, 430). — Stickstoff und Stickoxyd wirken auf schmelzendes Fluorsilber nicht ein. GORE. — Die Fluormetalle absorbiren Schwefelsäureanhydrid. SCHULTZ-SELLACK (*Deutsche Ges. Ber.* 4, 113); der Dampf der wasserfreien Schwefelsäure über Fluorcalcium und andere Fluormetalle geleitet, welche in einem Platinrohr glühen, bewirkt durchaus keine Zersetzung. KUHLMANN (*Pogg.* 10, 618). — Salzsäuregas entwickelt unter diesen Umständen Flußsäure. KUHLMANN. Es zersetzt das Fluornatrium und Fluorcalcium, nicht aber die Fluorverbindungen des Aluminiums, Zirkoniums und Chroms, daher Salzsäure über Kryolith bei Gußeisenschmelzhitze geleitet Chlornatrium und sublimirendes Fluoraluminium erzeugt. H. ST.-CLAIRE DEVILLE (*Compt. rend.* 43, 970; *Ann. Pharm.* 101, 197; *J. B.* 1856, 301). Durch Glühen mit Salmiak wird Fluornatrium theilweise, Flußspath schwieriger zersetzt. H. ROSE (*Pogg.* 74, 579). — Vitriolöl und Salpetersäure zersetzen die meisten Fluormetalle in Flußsäure und schwefels. oder salpeters. Salz. Fluorblei wird durch Vitriolöl nicht völlig zersetzt, sondern läßt eine Verbindung von schwefels. Bleioxyd und Fluorblei. LOUYET. Kaltes Vitriolöl löst Flußspath und andere Fluormetalle zur zähen Flüssigkeit, die erst beim Erwärmen Flußsäure entwickelt. Erwärmt man ein Fluormetall mit Vitriolöl in einem Platintiegel, der mit einer mit strengflüssigem Aetzgrund überzogenen und radirten Glasplatte bedeckt ist, so zeigen sich nach der Wegnahme des Aetzgrundes die radirten Züge angegriffen, besonders deutlich beim Anhauchen. BERZELIUS. NICKLÈS wendet, da nach ihm schon Schwefelsäure allein das Glas angreift, statt desselben eine Quarzplatte an. Oder man prüft nach FRESENIUS das anzuwendende Glas auf seine Angreifbarkeit. Bei wenig Fluormetall oder gleichzeitiger Anwesenheit von Kieselsäure läßt man das Gemisch mit Schwefelsäure auf einem Uhrglase, welches von Schwefelsäure nicht angegriffen wird, verdunsten und spült den Rückstand mit Wasser ab, um die bei Gegenwart von Fluormetall matt gewordene Stelle zu entdecken. BERZELIUS. — Mit geschmolzenem Phosphorsalz gemengte Fluormetalle, auf Platin in der Löthrohrflamme geglüht, entwickeln Fluorwasserstoff, welcher beim Hindurchstreichen durch ein Glasrohr dieses ätzt und Fernambukpapier gelb färbt. BERZELIUS. — Im Glasrohr bei Gegenwart von Kieselsäure oder Silicaten entwickeln die Fluormetalle beim Schmelzen und bei der Zersetzung mit Vitriolöl Fluorkieselgas. $4MF + SiO^2 = 2M^2O + SiF^4$, oder beim Fluorsilber: $4AgF + SiO^2 = 4Ag + 2O + SiF^4$. Mengt man ein Fluormetall mit geglühter Kieselsäure, erwärmt im Kolben mit Vitriolöl und leitet das entweichende Gas in Ammoniakwasser, so scheidet sich Kieselsäure aus; das Filtrat unter Zusatz von Ammoniak im Platintiegel verdunstet, läßt einen Rückstand, der mit Vitriolöl Flußsäure entwickelt. WILSON.

Die Fluormetalle der Alkalien, des Silbers, Zinns lösen sich in Wasser, die der Erdalkalien sind unlöslich oder schwerlöslich, die der Erden sind bis auf das Fluoryttrium nach BERZELIUS in Wasser löslich, nach DEVILLE lösen sich Fluoraluminium und Fluorzirkonium nicht in Wasser. Die schweren Fluormetalle lösen sich bis auf Fluorblei und -Kupfer. BERZELIUS. Die Fluoralkalimetalle reagiren alkalisch. Viele zersetzen sich beim Abdampfen unter Entweichen von Flußsäure, ein basisches Fluormetall zurücklassend, auch verlieren diejenigen, welche Krystallwasser enthalten, dieses beim Erhitzen nur theilweis als solches, während ein anderer Theil sich in entweichende Flußsäure und zurückbleibendes basisches Fluormetall verwandelt. Ihre Lösung greift Glas an, in welchem sie abgedampft oder nur

aufbewahrt wird. Mit einer Paraffinschicht ausgegossene Glasgefäße können zum freiwilligen Verdunsten dienen. F. STOLBA. Die Fluoralkalimetalle werden durch organische Säuren unter Bildung von Fluorwasserstoffmetallen zersetzt. BORODINE (*Compt. rend.* 45, 553; *J. B.* 1862, 264). Fluorammonium läßt schon beim Verdunsten saures Salz. — Die wässrigen Fluormetalle fällen aus Barytsalzen voluminöses weißes Fluorbarium, in viel Salzsäure löslich und durch Ammoniak nur unvollständig fällbar, aus Kalksalzen gallertartiges durchscheinendes Fluorcalcium, welches durch Ammoniak sichtbarer wird, und sich, falls Kieselsäure zugegen ist, nur schwierig in Salzsäure oder Salpetersäure löst, hieraus nur zum kleinen Theil durch Ammoniak fällbar. Sie fällen aus Bleisalzen pulvriges Fluorblei, welches nach FREMY vom angewandten Bleisalz mit niederreißt. Aus den conc. wässrigen Fluoralkalimetallen fällt Eisenchlorid weißes, im überschüssigen Fällungsmittel lösliches Doppelsalz. NICKLÈS (*J. Pharm.* [4] 10, 14). Die wässrigen Fluormetalle fällen salpeters. Silberoxyd nicht.

b. *Fluorwasserstoff-Fluormetalle, Fluorwasserstoffmetalle, flußsaure* oder *saure Fluormetalle* von BERZELIUS. — Mehrere, nach FREMY alle Fluormetalle vereinigen sich mit Fluorwasserstoffsäure, oft zu krystallisirbaren Verbindungen. In völlig wasserfreier Flußsäure lösen sich Fluorammonium und die Fluormetalle von Kalium, Natrium, Rubidium, Thallium, Chrom und Uran unter meist heftiger Einwirkung, auch Fluorwasserstoffkalium löst sich heftig wirkend. Fluorlithium, -Barium, -Silber, auch Kryolith zischen dabei stark, aber lösen sich nicht, Fluorcalcium, die Fluormetalle von Magnesium, Aluminium, Cerium, Zink, Kadmium, Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt, Zinn, Blei, Antimon, Wismuth, Kupfer, Quecksilber lösen sich nicht und zeigen auch keine Einwirkung. GORE. Manche in Wasser unlösliche oder schwerlösliche Fluormetalle lösen sich in wässriger Flußsäure. BERZELIUS. — Die Fluorwasserstoffmetalle lösen sich in Wasser zur lackmusröthenden Flüssigkeit, diejenigen der Alkalimetalle greifen das Glas an und schmecken scharf sauer. BERZELIUS. Sie entwickeln bei genügendem Erhitzen Fluorwasserstoff und lassen neutrale Fluormetalle.

c. *Verbindungen der Fluormetalle unter einander, metallische Fluorsalze, Fluordoppelsalze.* — Die Verbindungen elektronegativer Metalle mit Fluor, wie die des Aluminiums, Thoriums, Zirkoniums, Siliciums, Titans, Tantals, Wolframs, Niobs, Chroms, Urans, Antimons, Zinns und Eisens, vereinigen sich mit elektropositiven Fluormetallen zu meist krystallisirbaren Doppelsalzen. Auch Fluorberyllium und -Magnesium vereinigen sich mit Fluoralkalimetallen. — Man erhält diese Verbindungen theils durch Zusammenbringen der in Wasser gelösten einfachen Fluormetalle, theils durch Auflösen der Oxyde oder Metallsäuren in einem Fluorwasserstoffmetall oder der dem elektronegativen Fluormetall entsprechenden Fluorwasserstoffsäure. Die Fluoralkalimetalle absorbiren Fluorsiliciumgas, BERZELIUS, die sauren Fluoralkalimetalle lösen Oxyde und kohlens. Salze, Kieselfluorwasserstoffsäure bildet mit Kali Kieselfluorkalium u. s. w.

In einigen der Fluordoppelsalze kann ein Theil des Fluors durch Sauerstoff ersetzt werden. Fluoroxyniob- und Fluoroxywolframverbindungen. — Auch mit Oxyden, Amiden, mit phosphors., schwefels. und arsens. Salzen vereinigen sich einige Fluormetalle. Fluornatrium verbindet sich nach BERZELIUS mit Fluorphosphor und Fluorschwefel.

Das Fluor ist ein Bestandtheil einiger künstlich dargestellten organischen Verbindungen.

ZWÖLFTES KAPITEL.

STICKSTOFF.

Verbindungen des Stickstoffs mit dem Sauerstoff: Lavoisier. *Crell Neueste Entdeck.* 2, 125. — Cavendish. *Crell Ann.* 1786, 1, 99. — Deiman, Troostwyk, Lauwerenburgh u. Vrolik. Salpetrige Säure. *Scher. J.* 7, 243. — H. Davy. *Chemical and philosophical researches chiefly concerning nitrous oxide.* London 1800. — Berzelius. *Gilb.* 40, 162. — *Gilb.* 46, 131. — Gay-Lussac. *Ann. Chim. Phys.* 1, 394; *Gilb.* 58, 29; Ausz. *Schw.* 17, 236. — Dulong. *Ann. Chim. Phys.* 2, 317; *Schw.* 18, 177; *Gilb.* 58, 53. — Dalton. *Ann. Phil.* 9, 186. — *Ann. Phil.* 10, 38 u. 83; *Gilb.* 58, 79.

Stickoxydul: W. Henry. *Manchester Mem.* [2] 4; *Ann. Phil.* 24, 299 u. 344; *Kastn. Arch.* 3, 223. — Pleischl. *Schw.* 38, 461. — Faraday. *Ann. Chim. Phys.* [3] 15, 257; *Ann. Pharm.* 56, 153; *Berzel. J. B.* 25, 22; 26, 32. — Natterer. *Pogg.* 62, 133; *Berzel. J. B.* 25, 53. — Dumas. *Compt. rend.* 27, 463; *Ann. Pharm.* 68, 224; *J. B.* 1847 u. 1848, 382.

Stickoxyd, Säuren des Stickstoffs: Hess. *Pogg.* 12, 257. — Peligot. *Ann. Chim. Phys.* 54, 17; *J. Pharm.* 19, 644; *Ann. Pharm.* 9, 259. — *Ann. Chim. Phys.* 77, 58 u. 87; *Ann. Pharm.* 39, 327. — Kuhlmann. *Ann. Pharm.* 29, 272; 39, 319. — Millon. *J. Pharm.* 29, 179. — Fritzsche. *J. pr. Chem.* 19, 179; 22, 14. — *J. pr. Chem.* 53, 86; *J. B.* 1851, 322. — A. Smith. *Chem. Soc. Mem.* 3, 399; *Phil. Mag.* [3] 31, 454; *J. B.* 1847 u. 1848, 386. — Weltzien. *Ann. Pharm.* 115, 219; *J. B.* 1860, 105. — Roscoe. *Ann. Pharm.* 116, 203; *J. B.* 1860, 65. — Playfair u. Wanklyn. *Chem. Soc. Qu. J.* 15, 142; *Ann. Pharm.* 122, 245; *J. B.* 1861, 22. — R. Müller. *Ann. Pharm.* 122, 1; *J. B.* 1862, 91. — Nylander. *Zeitschr. Chem.* [2] 9, 66; *J. B.* 1866, 141. — Deville u. Troost. *Compt. rend.* 64, 237; *J. B.* 1867, 177. — E. Luck. *Anal. Zeitschr.* 8, 402; *Chem. Centr.* 1870, 561. — Hasenbach. *J. pr. Chem.* [2] 4, 1.

Insbesondere Bildung und Vorkommen der salpetrigen Säure und Salpetersäure betreffend: Schönbein. *J. pr. Chem.* 41, 225; *J. B.* 1847 u. 1848, 383. — *J. pr. Chem.* 70, 129; *J. B.* 1856, 311. — *J. pr. Chem.* 81, 265; *J. B.* 1860, 104. — *J. pr. Chem.* 84, 244; *J. B.* 1861, 154. — *Ann. Pharm.* 124, 1; *J. B.* 1862, 95. — *J. pr. Chem.* 88, 460; *J. B.* 1863, 159. — *J. pr. Chem.* 105, 206 u. 208; *J. B.* 1868, 179. — Sterry Hunt. *Compt. rend.* 55, 460; *Répert. chim. pure* 4, 402. — E. Bohlig. *Ann. Pharm.* 125, 21; *J. B.* 1863, 167. — Meissner. *Ueber den Sauerstoff*, Hannover 1863; *J. B.* 1863, 126. — Zabelin. *Ann. Pharm.* 130, 54; *J. B.* 1864, 151. — Goppelsröder. *J. pr. Chem.* [2] 1, 198; *Anal. Zeitschr.* 9, 1 u. 177; *Chem. Centr.* 1870, 294; 1871, 463. — *J. pr. Chem.* [2] 4, 155; *Anal. Zeitschr.* 10, 259 u. 276; *Chem. Centr.* 1871, 680. — Chabrier. *Compt. rend.* 67, 1031; 68, 63 u. 540. — *Compt. rend.* 73, 186, 249, 485; *Chem. Centr.* 1871, 486, 534 u. 680. — *Compt. rend.* 73, 1273.

Ammoniak: C. L. Berthollet. *Crell Ann.* 17?1, 2, 169. — Am. Berthollet. *N. Gehl.* 7, 184; *Gilb.* 30, 378. — Thénard. *Schw.* 7, 299; *Gilb.* 46, 267. — H. Davy. *N. Gehl.* 7, 632; *Gilb.* 31, 161. — *Schw.* 1, 302 u. 324; 3, 334; *Gilb.* 35, 151; 36, 180; 37, 35. — *N. Gehl.* 9, 507; *Gilb.* 33, 246. — *Schw.* 4, 209; *Gilb.* 37, 155. — W. Henry. *Phil. Transact.* 1809, 2, 429; *Gilb.* 36, 291. — Berzelius. *Gilb.* 36, 198; 37, 210; 38, 176; 46, 131. — Bischof. *Schw.* 42, 257; 45, 204. — Faraday. *Quart. J. of Sc.* 19, 16; *Pogg.* 3, 455; *Schw.* 44, 341; *Kastn. Arch.* 5, 442; *N. Tr.* 11, 1, 64. — Bineau. *Ann. Chim. Phys.* 67, 325; 75, 251; *J. pr. Chem.* 15, 257; 19, 6.

mmoniak- und Amidverbindungen: Kane. *Pogg.* 42, 367. — *Ann. Chim. Phys.* 72, 225 u. 337; Ausz. *J. pr. Chem.* 15, 276. — *Phil. Mag. J.* 17, 120. — Fr. Kuhlmann. *Compt. rend.* 1838, 1107; *Berzel. J. B.* 19, 178. — *Ann. Pharm.* 27, 27; 29, 272; *Berzel. J. B.* 20 [2], 123. — *Ann. Chim. Phys.* [3] 20, 223; *Ann. Pharm.* 64, 233; *J. B.* 1847 u. 1848, 391.

sorption des Ammoniaks durch Wasser: Carius. *Ann. Pharm.* 99, 129; *J. B.* 1856, 309. — Roscoe u. Dittmar. *Chem. Soc. Qu. J.* 12, 128; *Ann. Pharm.* 112, 327; *J. B.* 1859, 117. — Sims. *Chem. Soc. Qu. J.* 14, 1; *Ann. Pharm.* 118, 333; *J. B.* 1861, 55.

hlensaures und carbaminsaures Ammoniumoxyd: J. Davy. *N. Ed. Phil. J.* 16, 245. — Hünefeld. *J. pr. Chem.* 7, 25; *Berzel. J. B.* 16, 134. — H. Rose. *Pogg.* 46, 352; *Berzel. J. B.* 20, 141. — H. Sainte-Claire Deville. *Ann. Chim. Phys.* [3] 40, 87; *J. pr. Chem.* 57, 111; *J. B.* 1852, 356; 1854, 317. — E. Divers. *Chem. Soc. J.* [2] 8, 171, 359 u. 364; Ausz. *Chem. Centr.* 1870, 744.

lfaminsaures Ammoniumoxyd: H. Rose. *Pogg.* 32, 81; 47, 471; 49, 183; *Berzel. J. B.* 15, 163; 20 [2], 138. — Jacquelain. *Ann. Chim. Phys.* [3] 8, 293; *Ann. Pharm.* 48, 206; *Berzel. J. B.* 24, 196. — Woronin. *Russ. Journ. f. Chem.* 3, 273; *Répert. chim. pure* 2, 452; *Zeitschr. Chem.* 1861, 54; *J. B.* 1860, 80.

ydroxylamin: W. Lossen. *Berl. Akad. Ber.* 1865, 359; *J. pr. Chem.* 96, 462; *J. B.* 1865, 157. — *Zeitschr. Chem.* [2] 4, 403; *Chem. Centr.* 1869, 346. — *Zeitschr. Chem.* [2] 4, 399; *Chem. Centr.* 1869, 353; ausführl. *Ann. Pharm. Suppl.* 6, 220. — *Ann. Pharm.* 160, 242; *Chem. Centr.* 1871, 756. — E. Ludwig u. Th. Hein. *Deutsche Ges. Ber.* 2, 671; *Zeitschr. Chem.* [2] 6, 211. — E. Fremy. *Compt. rend.* 70, 61 u. 1207; *Zeitschr. Chem.* [2] 6, 138 u. 407. — E. J. Maumené. *Compt. rend.* 70, 147; *Chem. Centr.* 1870, 199; *Zeitschr. Chem.* [2] 6, 187.

rstickstoff: Balmain. *Phil. Mag. J.* 21, 170; 22, 467; 23, 71; 24, 191; *Berzel. J. B.* 24, 81 u. 187; 25, 87. — Wöhler. *Berzel. Lehrb.*, 5. Aufl., 3, 113; *Ann. Pharm.* 74, 70; *J. B.* 1850, 279. — H. Sainte-Claire Deville u. Wöhler. *Ann. Pharm.* 105, 69 u. 259; *Ann. Chim. Phys.* [3] 52, 81; *J. B.* 1857, 92. — Darmstadt. *Ann. Pharm.* 151, 255; *J. B.* 1869, 238.

hwefelstickstoff und Chlorschwefelstickstoffverbindungen: Gregory. *J. Pharm.* 21, 315; *Berzel. J. B.* 16, 70. — *J. Pharm.* 22, 301. — Soubeiran. *Ann. Chim. Phys.* 67, 71; *Ann. Pharm.* 28, 59; *J. pr. Chem.* 13, 449; *Berzel. J. B.* 18, 175. — Martens. *J. Chim. méd.* 13, 430; *Berzel. J. B.* 18, 174. — Laurent. *Compt. rend.* 29, 557. — Fordos u. Gélis. *Compt. rend.* 31, 702; *Ann. Pharm.* 78, 71; *J. B.* 1850, 281. — *Ann. Chim. Phys.* [3] 32, 385 u. 389; *Ann. Pharm.* 80, 258 u. 260; *J. B.* 1851, 314 u. 324. — Michaelis. *Jenaer Zeitschr.* 6, 79; *Zeitschr. Chem.* [2] 6, 460; *Chem. Centr.* 1870, 662.

hwefelstickstoffsäuren: Fremy. *Ann. Chim. Phys.* [3] 15, 408; *Ann. Pharm.* 56, 315; *Berzel. J. B.* 25, 221; 26, 94. — Claus u. Koch. *Ann. Pharm.* 152, 336; *J. B.* 1869, 230. — Claus. *Ann. Pharm.* 152, 351; 158, 52 u. 194.

eikammerkrystalle: Clement u. Desormes. *Ann. Chim.* 59, 329; *N. Gehl.* 4, 457. — Dalton. *Dessen N. Syst.* 2, 200. — H. Davy. *Dessen Elemente* 1, 249. Döbereiner. *Schw.* 8, 239. — Berzelius. *Gilb.* 50, 388. — Gay-Lussac. *Ann. Chim. Phys.* 1, 394. — W. Henry. *Ann. Phil.* 27, 368; Ausz. *Pogg.* 7, 135; *Berzel. J. B.* 7, 115. — Gaultier de Claubry. *Ann. Chim. Phys.* 45, 284; *Pogg.* 20, 467; *Berzel. J. B.* 11, 72. — De la Provostaye. *Ann. Chim. Phys.* 73, 362; *Berzel. J. B.* 21, 47. — A. Rose. *Pogg.* 50, 161; *Berzel. J. B.* 21, 47. — Koene. *Berzel. J. B.* 25, 55. — Weltzien. *Ann. Pharm.* 115, 213; *J. B.* 1860, 105. — Rebling. *Zeitschr. gesammte Naturw.* 27, 211; *J. B.* 1861, 152. — R. Müller. *Ann. Pharm.* 122, 1; *J. B.* 1862, 91. — R. Weber. *J. pr. Chem.* 85, 423; *J. B.* 1862, 93. — *Pogg.* 123, 341; *J. B.* 1864, 156. — *Dingl.* 167, 453; *J. B.* 1863, 738. — *Pogg.* 127, 543; *J. B.*

1866, 125 u. 141. — *J. pr. Chem.* 100, 37; *J. B.* 1866, 140; ausführl. *Pogg.* 130, 277.

Salpetrig-Pyroschwefelsäureanhydrid: H. Rose. *Pogg.* 47, 605; *Berzel. J. B.* 20 [2], 55. — De la Provostaye. *Ann. Chim. Phys.* 73, 362; *Berzel. J. B.* 21, 47. — Brüning. *Ann. Pharm.* 98, 377; *J. B.* 1856, 306. — R. Weber. *Pogg.* 123, 337; *J. B.* 1864, 155.

Phosphorstickstoff- und Chlorphosphorstickstoffverbindungen: H. Davy. *Gilb.* 39, 6. — H. Rose. *Pogg.* 24, 308; 28, 529; *Berzel. J. B.* 14, 94. — Wöhler u. Liebig. *Ann. Pharm.* 11, 139; *Berzel. J. B.* 27, 45. — Gerhardt. *Ann. Chim. Phys.* [3] 18, 188; *Berzel. J. B.* 27, 44. — *Ann. Chim. Phys.* [3] 20, 255; *J. B.* 1847 u. 1848, 585. — Gladstone. *Chem. Soc. Qu. J.* 2, 121; *J. B.* 1849, 259. — *Chem. Soc. Qu. J.* 3, 135 u. 353; *Ann. Pharm.* 76, 74; 77, 314; *J. B.* 1850, 282. — u. Holmes. *Chem. Soc. J.* [2] 2, 225; *J. B.* 1864, 148. — *Chem. Soc. J.* [2] 4, 1 u. 290; *J. B.* 1866, 145. — *Chem. Soc. J.* [2] 6, 64 u. 261; *J. B.* 1867, 187 u. 189. — *Chem. Soc. J.* [2] 7, 15; *J. pr. Chem.* 106, 442; *J. B.* 1869, 236. — Pauli. *Ann. Pharm.* 101, 41; *J. B.* 1857, 100. — H. Schiff. *Ann. Pharm.* 101, 299; 103, 168; *J. B.* 1857, 98 u. 102. — *Zeitschr. Chem.* [2] 5, 609; *J. B.* 1869, 237.

Jodstickstoff: Serullas. *Ann. Chim. Phys.* 42, 200; *Schw.* 58, 228; *Pogg.* 17, 304; *Berzel. J. B.* 10, 64. — Millon. *Ann. Chim. Phys.* 69, 78; *J. pr. Chem.* 17, 1; *Berzel. J. B.* 19, 210. — Marchand. *J. pr. Chem.* 19, 1; *Berzel. J. B.* 21, 59. — Bineau. *Ann. Chim. Phys.* [3] 15, 71; *J. pr. Chem.* 37, 116; *Ann. Pharm.* 56, 209; *Berzel. J. B.* 26, 144. — Gladstone. *Chem. Soc. Qu. J.* 4, 34; *Ann. Pharm.* 78, 234; *J. B.* 1851, 326. — *Chem. Soc. Qu. J.* 7, 51; *Pharm. Centr.* 1854, 56; *J. B.* 1854, 316. — Bunsen. *Ann. Pharm.* 84, 1; *J. B.* 1852, 352. — Stahlschmidt. *Pogg.* 119, 421; *J. B.* 1863, 403.

Chlorstickstoff: Dulong. *Schw.* 8, 302; *Gilb.* 47, 43. — Porret, Wilson u. R. Kirk. *Gilb.* 47, 56 u. 69. — H. Davy. *Phil. Trans.* 1813, 1 u. 242; Ausz. *Gilb.* 47, 51. — Serullas. *Ann. Chim. Phys.* 69, 75; *Schw.* 58, 224; *Pogg.* 17, 304. — Millon. *Ann. Chim. Phys.* 69, 75; *Berzel. J. B.* 19, 210. — Bineau. *Ann. Chim. Phys.* [3] 15, 82. — Gladstone. *Chem. Soc. Qu. J.* 7, 51; *J. B.* 1854, 317.

Königswasser, chlorsalpetrige Säure, Chlorsalpetersäure: E. Davy. *Ann. Phil.* 9, 355; *Berzel. J. B.* 12, 90. — Baudrimont. *Ann. Chim. Phys.* [3] 17, 24; *Ann. Pharm.* 59, 87; *Berzel. J. B.* 24, 69; 27, 49. — Koene. *Sv. Akad. Handl.* 1844; *Berzel. J. B.* 25, 60. — Gay-Lussac. *Ann. Chim. Phys.* [3] 23, 203; *Ann. Pharm.* 66, 213; *J. B.* 1847 u. 1848, 388. — Weltzien. *Ann. Pharm.* 115, 213; *J. B.* 1860, 105. — R. Müller. *Ann. Pharm.* 122, 1; *J. B.* 1862, 91.

Stickstoffmetalle: Thénard. *Ann. Chim.* 85, 61; Ausz. *Gilb.* 46, 267. — Savart. *Ann. Chim. Phys.* 37, 326; *Pogg.* 13, 172. — Despretz. *Ann. Chim. Phys.* 42, 122; *Pogg.* 17, 296. — Pfaff. *Pogg.* 42, 164. — Grove. *Phil. Mag. J.* 18, 548; 19, 97; *Pogg.* 53, 363; 54, 107. — Schrötter. *Ann. Pharm.* 37, 128. — Plantamour. *N. Bibl. univ.* 32, 339; *Ann. Pharm.* 40, 115; *J. pr. Chem.* 24, 220. — Fr. Briegleb u. Geuther. *Ann. Pharm.* 123, 228; *J. B.* 1862, 103.

Salpeterstoff, Stickgas, phlogistisirte, mephitische oder verdorbene Luft. Azote, Nitrogène. — Rutherford lehrte 1772 den zur Unterhaltung des Athmens und der Verbrennung nicht tauglichen Bestandtheil der Atmosphäre als besondere Luftart kennen, Priestley und Scheele stellten 1774 bis 1777 den anderen, die Verbrennung und das Athmen unterhaltenden Bestandtheil der Luft für sich dar, so daß die Luft seit 1777, z. B. von Bergman, als ein Gemenge von viel mephitischer, weniger reiner und noch weniger fixer Luft erkannt war (*Kopp's Entwicklung der Chemie*, München 1871, 117). — Die Kenntniß der *Salpetersäure* und des *Königswassers* findet sich bereits bei Geber etwa im 8. Jahrhundert (*Höfer, Histoire de Chimie*, Paris 1866, 1, 329. — *Kopp, Entwicklung der Chemie* 13), erstere wurde durch Erhitzen von Salpeter mit Thon, seit Glauber durch Erhitzen von Salpeter mit Schwefelsäure erhalten. — Priestley bemerkte 1773, daß beim Elektrisiren atmosphärischer Luft Verkleinerung des Volums und Säurebildung eintrete, Cavendish zeigte 1785, daß eine

Mischung von 3 Maß phlogistisirter Luft mit 7 Maß dephlogistisirter dabei fast ganz unter Bildung von Salpetersäure verschwindet. — Auf die *salpetrige Säure* machte SCHEELE zuerst 1774 aufmerksam (*Kopp's Entwicklung der Chemie* 79 u. 98), sie wurde später besonders von PRIESTLEY, BERTHOLLET, DAVY, THOMSON, DALTON, BERZELIUS, GAY-LUSSAC und DULONG untersucht, welche letzteren drei Chemiker *salpetrige Säure* und *Untersalpetersäure* von einander unterschieden. — Das *Salpetergas* wurde zuerst von HALES erhalten, von PRIESTLEY als eigenthümlich erkannt, von ihm 1773 in *Stickoxydulgas* verwandelt. Die holländischen Chemiker erforschten 1793 die Zusammensetzung dieses letzteren Gases.

Den *Salmiak* kannten die Aegypter, das *kohlensaure Ammoniak* die Araber, das *wässrige Ammoniak* die Alchemisten. PRIESTLEY entdeckte das *Ammoniakgas* und beobachtete seine Zersetzungen durch Elektrisiren und durch Metalloxyde, SCHEELE erkannte seine Zusammensetzung aus Stickstoff und Phlogiston, worunter man in diesem Falle Wasserstoff zu verstehen hat, wie nachher C. L. BERTHOLLET zeigte, der nebst AM. BERTHOLLET und W. HENRY das Verhältniß der Bestandtheile ermittelte.

Der als *Phosphorstickstoff* von H. ROSE 1833 untersuchte Körper wurde von GLADSTONE als *Phospham* erkannt. Den *Schwefelstickstoff* stellten GREGORY und SOUBEIRAN 1835 und 1838 unrein, FORDOS u. GÉLIS 1850 rein dar; den sogenannten *Jodstickstoff* entdeckte COURTOIS 1811, den *Bromstickstoff* MILLON 1838, den *Chlorstickstoff* DULONG 1812 mit Verlust eines Auges. Die Existenz von *Stickstoffmetallen* erwiesen SAVART, DESPRETZ, PFAFF, SCHRÖTTER und PLANTAMOUR.

Die *Bleikammerkrystalle* wurden 1806 von CLEMENT u. DESORMES beobachtet, welche auch die Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs in der Schwefelsäurefabrikation erkannten. H. DAVY zeigte 1812, daß hierbei auch Wasser nothwendig ist, R. WEBER erklärte die Rolle des Stickoxyds und der salpetrigen Säure genauer und berichtigte PELIGOT's Ansichten.

Vorkommen. Als gasförmiger Stickstoff in der atmosphärischen Luft, 0,79 Volumprocente der Luft ausmachend. Die vom Wasser absorbirte Luft ist ärmer (s. I, 2, 447), die in den Poren des Eises und des Erdreichs enthaltene Luft reicher an Stickstoff. — Als gebundener Stickstoff in salpeters. und in Ammoniaksalzen, in sehr vielen organischen Verbindungen, besonders thierischen.

Darstellung. 1. Man entzieht der Luft das Sauerstoffgas durch Phosphor, feuchte oder gelöste Schwefelalkalimetalle, durch ein feuchtes Gemenge von Eisenfeile und Schwefel, durch anhaltendes Schütteln mit flüssigem Bleiamalgam oder durch andere Körper, welche wie die genannten den Sauerstoff aufnehmen, hierauf die Kohlensäure durch Aetzkali, das Wasser durch Vitriolöl. — DUMAS u. BOUSSINGAULT (*Compt. rend.* 12, 1005) auch BUNSEN (*Gasometr. Methoden*, Braunschweig 1857, 153), CARIUS (*Ann. Pharm.* 94, 136) leiten die durch Kali von der Kohlensäure und durch Vitriolöl vom Wasserdampf befreite Luft durch glühendes, fein vertheiltes Kupfer, durch Reduction von Kupferoxyd mit Wasserstoff dargestellt. BRUNNER (*Pogg.* 27, 4) leitet gut getrocknete Luft über glühendes reducirtes Eisen; hier kann eine Spur Feuchtigkeit Verunreinigung mit Wasserstoff bewirken. BERTHELOT (*Bull. soc. chim.* [2] 13, 314) bringt in ein Gefäß von 10 bis 15 Liter Inhalt 200 Gr. von fremden Metallen freie Kupferfeile und Ammoniakwasser, so daß das Metall theilweis bedeckt ist, verschließt die Flasche mit einem Sicherheitsrohr, so daß Luft nachtreten kann, läßt unter Umschütteln zwei Tage stehen und wäscht den Stickstoff mit Vitriolöl. Das zum Verdrängen dienende Wasser wird in gleicher Weise vom Sauerstoff befreit. DUMOULIN (*Instit.* 1851, 11; *J. B.* 1851, 321) leitet ein kohlensäurefreies Gemenge von 100 Maß Luft und 42 M. Wasserstoff über Platinschwamm, wo noch das gebildete Wasser zu entfernen ist.

2. Man leitet Chlor durch wässriges Ammoniak. Hierbei wird nach ANDERSON (*Chem. News* 5, 246; *J. B.* 1862, 91) mit Sauerstoff verunreinigter Stickstoff erhalten. — Oder man bringt Salmiak in Stücken in wässrigen Chlorkalk, oder vermischt nach E. MARCHAND (*J. Chim. méd.* 10, 15; *Berzel. J. B.* 24, 46) wässrigen Chlorkalk mit Aetzammoniak, nach CALVERT (*Compt. rend.* 69, 706; *Chem. Centr.* 1870, 366) 200 Cubicc. Chlorkalklösung, 5 Proc. unterchlorige Säure haltend, mit 1,146 Gr. schwefels. Ammoniak, wo sich in der Kälte und bei gelindem Erwärmen 192 Cubicc. Stickgas entwickeln. — 3. Man erhitzt eine Lösung von salpetrigs.

Ammoniak oder bequemer eine Mischung von salpetrigs. Kali und Salmiak. CORENWINDER (*Ann. Chim. Phys.* [3] 26, 296; *Ann. Pharm.* 72, 225). — 4. Man erhitzt saures chroms. Ammoniak, LEVY (*Pharm. Viertelj.* 20, 137; *Chem. Centr.* 1870, 789), oder gleiche Gewichtstheile saures chroms. Kali und Salmiak, und wäscht im letzteren Falle mit Eisenvitriollösung. RAMON DE LUNA (*Ann. Chim. Phys.* [3] 68, 183; *J. B.* 1863, 158).

PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 2, 49) sättigt Vitriolöl mit Stickoxydgas, bringt schwefels. Ammoniak hinzu und erhitzt auf 160°. EMMET (*Sill. Am. J.* 18, 259; *Berz. J. B.* 12, 71) erhitzt salpeters. Ammoniak zum Schmelzen und senkt ein Zinkstück ein, bis sich angemessene Mengen Stickgas entwickeln, völliges Eintauchen würde zu heftige Einwirkung veranlassen. MAUMENÉ (*Compt. rend.* 33, 401; *J. B.* 1851, 321) entwickelt durch vorsichtiges Erwärmen von 3 Th. salpeters. Ammoniak mit 1 Th. Salmiak ein Gemenge von Stickstoff und Chlor, dem letzteres Gas noch entzogen werden muß. SOUBEIRAN (*J. Pharm.* 13, 322; *Berzel. J. B.* 8, 80) wendet ein Gemenge von 2 Th. Salpeter und 1 Th. Salmiak an.

Für eudiometrische Zwecke sind zur Befreiung der Luft von Sauerstoff angewandt worden: 1. Salpetergas von FONTANA und PRIESTLEY; — 2. Mehrfach-Schwefelkalium oder -Schwefelcalcium von SCHEELE, DE MARTY u. A.; — 3. Bleischrot von LUZURIAGA und SAUSSURE; — 4. brennender Phosphor von ACHARD, REBOUL und SEGUIN, langsam verbrennender Phosphor von GREEN, BERTHOLLET, PARROT, und, zum Theil in phosphorige Säure verwandelt, von BRUNNER; — 5. mit Stickoxyd gesättigte Eisenvitriollösung von H. DAVY; — 6. glühendes, durch Wasserstoff reducirtes Kupfer von DUMAS u. BOUSSINGAULT; — 7. alkalische Pyrogallussäure von LIEBIG (*Ann. Pharm.* 77, 107). Alle diese Körper sind durch das Volta'sche von REGNAULT und BUNSEN verbesserte Eudiometer verdrängt. S. über Eudiometrie die 5. Aufl. dieses Handbuchs I, 829; ferner W. KNOP (*Kreislauf des Stoffes*, Leipzig 1868, 2 [Noten], 35). Ueber die Ausführung eudiometrischer Versuche BUNSEN (*Gasometr. Methoden*, Braunschweig 1857).

Eigenschaften. Farbloses, geruch- und geschmackloses Gas, welches die Pflanzenfarben nicht verändert, das Verbrennen und den Athmungsproceß nicht unterhält. — Spec. Gew. 0,968 DUMAS u. BERZELIUS, 0,972 DUMAS u. BOUSSINGAULT, 0,9729 THOMSON, 0,9713 REGNAULT. 1 Liter Stickstoff wiegt bei 0° und 0,76 M. 1,256167 Gr. REGNAULT (*J. B.* 1847 u. 1848, 390). — Läßt sich bei — 110° durch einen Druck von 50 Atmosphären nicht zur tropfbaren Flüssigkeit verdichten. FARADAY. — Ueber das Spectrum des Stickstoffs s. WÜLLNER (*Pogg.* 137, 356).

Der Stickstoff wirkt als drei- und fünfwerthiges, nach BLOMSTRAND in einzelnen Fällen auch als einwerthiges Element. — Atomgewicht = 14, genauer (für O = 16) = 14,044. Aus DULONG u. BERZELIUS' Bestimmung des spec. Gew. des Stickstoffs berechnet sich die Zahl 14,16, aus REGNAULT's Bestimmung des spec. Gew. des Sauerstoffs die Zahl 14,056. PENNY (*Phil. Trans.* 129, 13; *Handwörterb.* [2] 2, 1, 494) erhielt durch Umwandlung von salpeters. Natron in Kochsalz (bei Annahme von 23,043 für Na, 35,457 für Cl) das Atomgewicht 14,011; durch Umwandlung von Chlornatrium in salpeters. Natron 14,025. PELOUZE (*Compt. rend.* 20, 1047; *Ann. Pharm.* 56, 204) fällte Silber durch Salmiak, wo zwei Versuche bei Ag 107,93, Cl 35,457 für N 14,007 ergaben. MARIGNAC (*Berzel. J. B.* 24, 44) erhielt bei Annahme derselben Atomzahlen für Silber, Chlor und 39,137 für Kalium a. 13,98 durch Umwandlung von Silber in salpeters. Silberoxyd; — b. 14,034 durch Fällen von Chlorkalium mit Silbersalpeter; — c. 13,992 durch Fällen von Silber mit Salmiak. DUMAS (*Compt. rend.* 45, 709; *J. B.* 1857, 30) giebt an, durch Verbrennung von Ammoniak und Cyan die Zahl 14 erhalten zu haben. — In einer ersten Versuchsreihe, in welcher Silber in salpeters. Salz umgewandelt, oder durch Salmiak gefällt, salpeters. Silber mit Chlorkalium oder Salmiak gefällt wurde, erhielt STAS (*Proport. u. Atomgew.*, Leipzig 1867) 14,041 und 14,046 als Grenzzahlen. Zahlreiche spätere Versuche, bei welchen Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorlithium und Chlorsilber in salpeters. Salze verwandelt wurden, ergaben als Differenz zwischen dem

Atomgewicht dieser Chlormetalle und der entsprechenden salpetersauren Salze die Zahl 26,5882, oder bei Chlor = 35,457, O = 16 für N 14,045. Als allgemeines Mittel seiner sämmtlichen Versuche giebt STAS die Zahl 14,044.

Verbindungen des Stickstoffs.

Der Stickstoff verbindet sich bei Weißglühhitze mit Bor, Magnesium, Silicium, Chrom und Titan, vielleicht auch mit Zink, Aluminium und Eisen. S. Stickstoffmetalle. Er vereinigt sich mit Ozon, und unter dem Einfluß des elektrischen Funkens mit gewöhnlichem Sauerstoff zu salpetriger und Salpetersäure. Der Inductionsfunkenstrom bildet in einer Mischung von Stickstoff und Wasserstoff Ammoniak. Wasserstofffreie Kohle vereinigt sich mit trocknem Stickstoff auch unter dem Einfluß des Inductionsfunkenstromes nicht, bei Anwendung wasserstoffhaltiger Kohle oder bei Gegenwart von Wasserstoff oder Wasserdampf bildet sich zunächst Acetylen und aus diesem und Stickstoff Blausäure. BERTHELOT (*Bull. soc. chim.* [2] 11, 449; *Ann. Pharm.* 150, 60). Ueber Bildung von Cyan s. *Suppl.* 48. Andere Elemente oder Verbindungen vereinigen sich direct nicht mit Stickstoff. — Ein Theil der Stickstoffverbindungen ist durch leichte, oft unter heftiger Verpuffung erfolgende Zersetzbarkeit ausgezeichnet.

Stickstoffhaltige organische Verbindungen, auf welche man die Spitze der scharf angeblasenen Löthrohrflamme leitet, färben den Saum der Flamme deutlich grün mit röthlichem Kern. Auch die rothe Flamme des Cyans, Flammen, welche Ammoniak oder Stickoxyd halten, zeigen im Dunkeln, diesen grünen Saum. VOGEL u. REISCHAUER (*N. Repert. Pharm.* 5, 153; *J. B.* 1856, 752). Der nicht leuchtenden Gasflamme ertheilen Ammoniak- (und Cyan-) Verbindungen einen schwachen bronzegrünen Saum. MERZ (*J. pr. Chem.* 80, 494; *J. B.* 1860, 608).

Stickstoff und Wasser.

Ein Maß Wasser absorbirt bei 0,76 M. Druck und t^0 0,020346 — 0,00053887 t + 0,000011156 t^2 Maß Stickgas, demnach bei

5°	10°	15°	20°
0,01794	0,01607	0,01478	0,01403 Maß.

Da die Absorptionscoëfficienten von Sauerstoff und Stickstoff für Wasser in gleicher Weise mit der Temperatur sich ändern, so werden, wenn die Menge der absorbirten Luft gegen die der übrigbleibenden verschwindend klein ist, beide vom Wasser aus der atmosphärischen Luft in dem constanten Verhältniß von 34,91 Maß Sauerstoff zu 65,09 Maß Stickstoff absorbirt. Ein Maß Wasser von t^0 absorbirt 0,024707 — 0,00065435 t + 0,000013547 t^2 Maß Luft von dieser Zusammensetzung. BUNSEN (*Ann. Pharm.* 93, 15 u. 25; *Gasometr. Methoden*, Braunschw. 1857, 153, 164 u. 182). — Ein Maß Weingeist absorbirt bei t^0 0,126338 — 0,000418 t + 0,0000060 t^2 Maß Stickgas. CARIUS (*Ann. Pharm.* 94, 136).

Stickstoff und Sauerstoff.

A. *Stickoxydul.* N^2O. — *Bildung.* Beim Zusammenbringen von Stickoxyd mit Schwefelwasserstoff, trockner oder feuchter Schwefelleber, feuchter Eisen- oder Zinkfeile, gewässertem Schwefeleisen, Eisenvitriol, wässrigen

schwefligsauren Salzen, Zinnchlorür oder nach GAY-LUSSAC mit Ammoniak. — Beim Einwirken von wässriger schwefliger Säure auf salpetrige Säure, von Natriumamalgam auf salpetrige Säure oder salpetrigsaure Salze. Beim Einwirken von schwefliger Säure, oder beim Auflösen von Zink, Zinn, Eisen in Salpetersäure. Auch Kupfer erzeugt bei —10° mit Salpetersäure von 1,217 spec. Gew. Stickoxydul. MILLON. Siehe auch Zers. der Salpetersäure. — Beim Einwirken von Zinnchlorür auf Salpetersalzsäure. GAY-LUSSAC. — Beim Erhitzen des salpeters. Ammoniaks, nach L. SMITH (*Sill. Am. J.* [2] 15, 240; *J. B.* 1853, 333) auch beim Erwärmen von Salmiak mit Salpetersäure. — Nach SCHLÖSING (*Compt. rend.* 66, 237) bei der Fäulniß oder Milchsäuregährung organischer Producte, falls in der Flüssigkeit salpeters. Salze vorhanden sind.

Darstellung. Man erhitzt durch Schmelzen entwässertes, chlorfreies, neutrales, salpeters. Ammoniak auf 170 bis 260°. 100 Gr. liefern 27,8 Liter Gas von 0°. Bei zu starkem Erhitzen des Salzes kann heftige Explosion erfolgen, auch geht Stickoxyd mit über, welches man durch Eisenvitriol fortschafft. Hielt das salpeters. Ammoniak Salmiak, so geht auch Chlor mit über, welches durch Kalilauge entfernt wird; GROUVELLE's Methode (*Ann. Chim. Phys.* 17, 351), statt des salpeters. Ammoniaks ein Gemenge von 3 Th. Kalisalpeter und 1 Th. Salmiak zu erhitzen, giebt ein Gemenge von Chlor, Stickstoff und Stickoxyd, welches nach PLEISCHL wenig, nach SOUBEIRAN gar kein Stickoxydul hält. Vergl. auch salpeters. Ammoniumoxyd. — GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* [3] 23, 229; *J. B.* 1847 u. 1848, 382) erwärmt eine Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure im Wasserbade und trägt mit Hülfe eines bis auf den Boden reichenden Rohrs Salpeterkrystalle ein, wo gleichmäßige Entwicklung von Stickoxydul erfolgt. — H. SCHIFF (*Ann. Pharm.* 118, 84; *J. B.* 1861, 152) löst Zink in einem Gemenge von 1 Maß conc. Salpetersäure, 1 M. Vitriolöl und 9 bis 10 M. Wasser, welches rascher wirkt als Salpetersäure allein, und wäscht das erzeugte Gas mit Eisenvitriol.

Das Gas wird über Wasser, welches aber davon aufnimmt, oder über Quecksilber, oder, falls es verdichtet werden soll, in Kautschuksäcken aufgefangen. Mit Hülfe von Natterer's Druckpumpe bei 0° und 30 Atmosphären Druck wird es als tropfbare Flüssigkeit erhalten. Siehe Dumas' Apparat (*Cahours' Leçons de Chim.*, Paris 1855, 1, 114). FARADAY, nicht aber NIEMANN (*Br. Arch.* 36, 177), gelang die Verdichtung auch durch Erhitzen von salpeters. Ammoniak im knieförmig gebogenen, zugeschmolzenen Glasrohr.

Eigenschaften. Farbloses Gas von schwachem angenehmem Geruch und süßem angenehmem Geschmack, welches für sich eingeathmet Ohrensausen und Rausch, Bewußtlosigkeit, Aufhören des Pulses und der Respiration, und bei Thieren den Tod durch Asphyxie bewirkt, falls es nicht durch Luft ersetzt wird, dann aber ohne schädliche Nachwirkung bleibt. Zu 4 Maß mit 1 Maß Sauerstoff vermischt, läßt es sich 1½ bis 2 Minuten einathmen, bewirkt Ohrenbrausen, Wärme, Rausch und Heiterkeit, ohne Störung des Bewußtseins. H. DAVY. L. HERMANN (*Müller's Arch.* 1864, 521; *Chem. Centr.* 1865, 1121; *J. B.* 1865, 662). In keinem Falle kann es den Sauerstoff beim Athmungsproceß vertreten, auch geht es keine Verbindung mit Hämoglobin ein. HERMANN. S. auch CARDONE (*J. Chim. méd.* 2, 132), ferner Schw. 36, 244. Sprößlinge von *Typha latifolia* können sich im Stickoxydulgase entwickeln und dieses Gas zersetzen. W. KNOP (*Der Kreislauf des Stoffes*, Leipzig 1868, 1, 88 — Nicht entzündlich, erleidet durch Stickoxydgas keine Veränderung. Ohne Wirkung auf Pflanzenfarben. — Spec. Gew. 1,3629 BERTHOLLET, 1,614 DALTON. 1 Liter Gas wiegt bei 0° und 0,76 M. Druck 1,9752 Gr. COLIN (Rechn. 1,9686 Gr.). — Als Flüssigkeit farblos, sehr beweglich, von —87°,9 Siedpunct bei 0,7673 M. Druck, REGNAULT, und 0,9369 spec. Gew. bei 0°,

gegen Wasser von 0°. 1 Vol. bei 0° erfüllt bei 10° 1,0453, bei 20° 1,1202 Vol. E. ANDRÉEFF (*Ann. Pharm.* 110, 1; *J. B.* 1859, 19). Dampfspannung bei 0° = 27,42 Meter Quecksilber oder 30,6 Atmosphären. REGNAULT. Tabellen über Dampfspannung von —25 bis +40° von REGNAULT (*J. B.* 1863, 66), von —40 bis +35° F. von FARADAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 15, 276). Bricht das Licht schwächer als alle übrigen untersuchten Flüssigkeiten. FARADAY. Das flüssige Stickoxydul bewirkt auf der Haut Brandwunden, es verändert Kohle, Phosphor, Schwefel, Jod, Kalium und Harzkitt nicht, mischt sich mit Schwefelkohlenstoff, Weingeist und Aether, bringt Quecksilber, Schwefelsäure und Salpetersäure zum Gefrieren; auch Wasser gefriert, aber bewirkt zugleich eine explosionsartige Gasbildung. Beim Eintauchen von Metallen entsteht ein Zischen, glühende Kohle schwimmt darauf unter lebhafter Verbrennung. DUMAS. Beim Verdunsten in Platin nimmt es bei gewöhnlicher Temperatur und bei Rothgluth den sphäroidalen Zustand an. DESPRETZ. Mit Schwefelkohlenstoff gemischt, bringt es im Vacuum eine Temperatur von —140° hervor. NATTERER (*Ann. Pharm.* 54, 254). — Bei der durch ein Bad von fester Kohlensäure im Vacuum erzeugten Kälte von etwa —100° erstarrt das flüssige Stickoxydul zu farblosen Krystallen, welche weniger als eine Atmosphäre Spannung ausüben. FARADAY. Auch wenn man das flüssige Oxydul durch eine stecknadelfeine Oeffnung ausströmen läßt, bildet sich etwas festes Oxydul, während das meiste vergast. NATTERER. DUMAS. Größere Mengen des flüssigen Oxyduls erhalten sich einige Zeit im offenen Glase und kühlen sich dabei auf —105° ab, an dem herausgenommenen Thermometer erstarrt das Oxydul, dabei —115° zeigend. Auf dem Filter erstarrt es zur festen weißen Masse, die an der Luft, ohne zu schmelzen, vergast. NATTERER. In einer Silberschale auf einem heißen Stein im Vacuum erstarrt es bald zu Schnee. DESPRETZ (*Compt. rend.* 28, 143; *J. B.* 1849, 256).

			H. DAVY.	DEIMAN.		Maß.	Dichte.
2 N	28	63,64	63,3	62,5	N-Gas	2	1,9409
O	16	36,36	36,7	37,5	O-Gas	1	1,1056
N^2O	44	100,00	100,0	100,0	N^2O-Gas	2	3,0465
						1	1,5233

Zersetzungen. 1. Bei anhaltendem Elektrisiren oder beim Hindurchleiten durch ein glühendes Porzellanrohr zerfällt das Stickoxydulgas unter Bildung von etwas Untersalpetersäure in ein Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff. PRIESTLEY. Unter dem Einflusse der elektrisch-glühenden Platinspirale oder des Funkenstroms der Inductionsmaschine vergrößert sich das Volum durch Zerlegung in Sauerstoff und Stickstoff anfangs auf das $1^1/_2$-fache, bei fortgesetzter Einwirkung treten rothe Dämpfe auf, welche vom Quecksilber aufgenommen werden. GROVE (*Ann. Pharm.* 63, 1; *J. B.* 1847 u. 1848, 326). H. BUFF u. A. W. HOFMANN (*Ann. Pharm.* 113, 137; *J. B.* 1860, 26). Eine elektrisch-glühende Eisenspirale oder der von Eisenspitzen überströmende Flammenbogen zerlegen Stickoxydul rasch unter Bildung von Eisenoxyd und Rücklassung des ursprünglichen Volums Stickstoff. BUFF u. HOFMANN.

2. Mit 1 Maß Wasserstoff gemengt und durch den elektrischen Funken entzündet oder durch ein glühendes Rohr geleitet, verpufft 1 Maß dieses Gases zu Wasser und zu 1 Maß Stickgas; bei weniger Wasserstoff wird etwas Salpetersäure erzeugt. PRIESTLEY. H. DAVY. W. HENRY. Platinschwamm erglüht im Gasgemenge und verwandelt es in Wasser und Stickgas. DÖBEREINER. DULONG u. THÉNARD. Bei überschüssigem Wasserstoff entsteht auch Ammoniak. KUHLMANN. Auch verpufft durch den elektrischen Funken oder durch Glühhitze das Stickoxydul mit Ammoniak, Kohlenwasserstoffgas, Phosphorwasserstoff

und Schwefelwasserstoff zu Stickgas, zu Wasser und zu Phosphorsäure oder schwefliger Säure. Leicht entzündlicher Phosphorwasserstoff verpufft mit dem Gase schon bei gewöhnlicher Temperatur, THÉNARD; er verpufft erst, wenn hinzutretende Luft die Entzündung des Phosphorwasserstoffs bewirkt, BERZELIUS, oder, und zwar sehr heftig, durch den elektrischen Funken. Dabei bildet 1 Maß Phosphorwasserstoff mit 3 M. Stickoxydul Wasser, Phosphorsäure und 3 M. Stickgas. THOMSON. Bei überschüssigem Stickoxydul zersetzen sich 4 Maß Phosphorwasserstoff mit 21 Maß Stickoxydul. DUMAS. Nach der Gleichung: $2PH^3 + 8N^2O = P^2O^5 + 3H^2O + 16N$ sollte sich 1 Maß Phosphorwasserstoff mit 4 Maß Stickoxydul zersetzen.

3. Ein Gemenge von 1 Maß Kohlenoxyd mit etwas mehr als 1 Maß Stickoxydul verpufft durch den elektrischen Funken zu 1 M. Kohlensäure, etwas mehr als 1 M. Stickgas und etwas Sauerstoff, da das überschüssige Stickoxydul in seine Bestandtheile zerfällt. W. HENRY.

4. Glühende Kohle verbrennt im Gase lebhafter, als in der Luft, 1 Maß des Stickoxyduls in 1 M. Stickgas und $^1/_2$ M. Kohlensäure verwandelnd. H. DAVY. Ein Licht brennt lebhafter, als in der Luft, ein glimmender Span entflammt sich. — Erhitztes Bor verbrennt zu Borsäure, H. DAVY, und zu Stickstoffbor. H. DEVILLE u. WÖHLER. Phosphor kann in dem Gase verdampft und selbst mit einem rothglühenden Eisen berührt werden, ohne sich zu entzünden; wird er jedoch mit einem weißglühenden Eisen berührt oder angezündet in das Gas gebracht, so verbrennt er darin fast so lebhaft, jedoch kürzer, als im Sauerstoff zu Phosphorsäure unter Abscheidung von Stickgas und Bildung von etwas Untersalpetersäure. An der Luft zum schwachen Brennen gebrachter Schwefel verlischt im Stickoxydul, lebhaft brennender fährt darin in rosenrother Flamme zu brennen fort und erzeugt schweflige Säure. Dabei lassen Bor, Phosphor und Schwefel auf 1 Maß Stickoxydul 1 M. Stickgas übrig. H. DAVY. Ein Gemisch von Schwefeldampf und Stickoxydul, durch den elektrischen Funken entzündet, bildet schweflige Säure und bei geeigneter Abkühlung Salpetrig-Pyroschwefelsäureanhydrid. CHEVRIER (*Compt. rend.* 69, 136).

5. Kalium und Natrium, im Stickoxydulgase gelinde erhitzt, verbrennen anfangs mit heftiger Feuerentwicklung zu Hyperoxyden, welche sich bei weiterem Erhitzen in salpetrigs. Salze verwandeln, während Stickgas und Sauerstoff übrigbleiben. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — 6. Eine stark erhitzte Stahlfeder verbrennt fast so lebhaft wie im Sauerstoff, PRIESTLEY; auch glühendes Mangan, Zink und Zinn oxydiren sich und lassen ein unverändertes Volum Stickstoff. H. DAVY. — 7. Beim Ueberleiten über dunkelrothglühenden Natronkalk wird kein Ammoniak gebildet, auch nicht beim Erhitzen mit weingeistigem Kali auf 100 bis 200° oder mit wässrigem Kali auf 300°. BERTHELOT. Auch J. PERSOZ, welcher früher (*Compt. rend.* 60. 443) durch Kalikalk aus wasserhaltigem Stickoxydul Ammoniak und Salpetersäure erhalten zu haben glaubte, berichtigte diese Angabe später (*Compt. rend.* 60, 936; *J. B.* 1865, 150), als durch Gehalt des Gases an salpeters. Ammoniak veranlaßt.

Rauchende Salpetersäure bewirkt nach DEIMAN (*Scher. J.* 7, 260) eine Volumverminderung. — Unterchlorigsäuregas wirkt in der Kälte nicht ein. BALARD. — Zinnoxydulsalze, Schwefelalkalien, schwefligs. und Eisenoxydulsalze entziehen keinen Sauerstoff, auch lösen letztere das Gas nicht. — Uebermangans. Kali wirkt nicht ein. TERREIL.

Verbindungen. a. 1 Maß Wasser absorbirt Maße Stickoxydul bei 0,76 Meter Druck und

0°	5°	10°	15°	20°	25°
1,3052	1,0954	0,9196	0,7778	0,6700	0,5962

Absorptionscoëfficient 1,30521 — 0,0453620 t + 0,00068430 t², nach CARIUS (*Ann. Pharm.* 94, 140; *J. B.* 1855, 280). Nach W. HENRY verschluckt 1 Maß Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 0,78 bis 0,86, nach DALTON 0,80, nach SAUSSURE 0,76, nach PLEISCHL bei 18° 0,708 Maß Gas und nimmt dadurch einen süßlichen Geschmack an. In der Siedhitze entwickelt sich dasselbe unverändert.

b. Von Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen wird Stickoxydulgas absorbirt. Absorptionscoëfficient für Weingeist bei 0,76 M. Druck 4,17805 — 0,0698160 t + 0,0006090 t². CARIUS.

c. Verbindungen des Stickoxyduls mit Basen, M^2O,N^2O, *untersalpetrigsaure Salze*, *Nitrosylsalze* oder *hydronitrosylsaure Salze* entstehen nach DIVERS (*Deutsche Ges. Ber.* 4, 481; ausführl. *Chem. News* 23, 206; *Chem. Centr.* 1871, 462) bei Reduction salpeters. Salze durch Natriumamalgam. Trägt man in wässriges salpeters. Alkali Natriumamalgam, bis alles salpeters. Salz in salpetrigs. verwandelt ist, dann in die kalt gehaltene Mischung noch mehr Natriumamalgam, so entweicht Stickoxydul, bis auf 1 At. salpeters. Salz im Ganzen 2 At. Natrium verbraucht sind. Die jetzt stark alkalische Flüssigkeit, mit Essigsäure neutralisirt und mit salpeters. Silber vermischt, scheidet gelbes, pulvriges, fast ganz unlösliches Nitrosylsilber, AgNO, aus, welches sich am Licht, bei 100° oder beim Waschen mit heißem Wasser nicht verändert, beim Erhitzen Stickoxyd ausgiebt, etwas salpeters. Silber erzeugt, und ohne bei dieser Zersetzung zu schmelzen, Metall hinterläßt. Es wird durch Schwefelwasserstoff, Salzsäure und Chlormetalle zersetzt, löst sich in verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure, anfangs durch Neutralisiren fällbar und zersetzt sich dann unter Entwicklung von Stickstoff, Bildung von salpetriger Säure und Salpetersäure. Es löst sich in Ammoniak, durch Verdunsten oder Neutralisiren fällbar, sehr wenig in Essigsäure.

Die mit Essigsäure neutralisirte Lösung des untersalpetrigs. Alkalis fällt außer dem Silbersalze kein Metallsalz. Aber mit Essigsäure oder Salpetersäure vermischt, so lange Silbersalpeter noch braun gefällt wird, zu welchem Zeitpuncte sie noch alkalisch reagirt, zeigt sie folgende Reactionen, von denen einige vielleicht nicht von der untersalpetrigen Säure herrühren. Sie entfärbt Jodlösung und verhindert das Entstehen von Jodstärke. Sie fällt Chlorbarium nicht, reducirt übermangans. Kali zunächst zu mangans. Salz und fällt es dann braun. Sie fällt Manganchlorür weißlich, Chlorzink weiß, Bleizucker weiß, flockig, der Niederschlag wird beim Stehen dicht und gelb, Eisenvitriol weiß, der Niederschlag wird rasch grün und rothbraun und ist vielleicht nur Eisenoxydulhydrat, Kupfervitriol gelbgrün flockig, Quecksilberchlorid weiß flockig und salpetersaures Quecksilberoxydul schwarzgrün. Die saure Lösung färbt Eisenvitriol nicht, aber giebt nach Zusatz von Vitriolöl damit die Salpetersäurereaction, sie entfärbt Uebermangansäure, aber reducirt Chromsäure nicht. Die mit Essigsäure angesäuerte Lösung des untersalpetrigs. Natrons entwickelt beim Erhitzen Stickoxydul. DIVERS.

B. *Stickoxyd. Stickstoffoxyd. Salpetergas.* NO. — *Bildung.* 1. Aus Ammoniak beim Ueberleiten über glühenden Braunstein oder glühenden calcinirten Eisenvitriol. MILNER. S. Salpetersäure. — 2. Aus salpetriger Säure und Untersalpetersäure bei der Zerlegung durch Wasser, aus Salpetersäure bei der Elektrolyse, aus allen drei Säuren beim Einwirken reducirender Körper, namentlich von Kohle, Phosphor, Schwefel, organischen Körpern, vielen Metallen, niedrigeren Oxyden und Salzen von Metallen. — 3. Aus

Stickstoff und Sauerstoff, s. Salpetersäure. — 4. Aus Stickstoffbor beim Erhitzen mit Metalloxyden. WÖHLER.

Darstellung. 1. Man übergießt Kupferblech mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., wäscht das Gas mit Kalilauge, hierauf mit Wasser und trocknet. — Je verdünnter und kälter die Säure einwirkt, desto freier ist das Gas von beigemengtem Stickstoff. MILLON (*Compt. rend.* 14, 908). Das Gas hält fast immer viel Stickoxydul, daher man es bis zur Sättigung in möglichst conc. kalte Eisenvitriollösung leitet und durch Erhitzen der frisch bereiteten Lösung wieder austreibt. CARIUS (*Ann. Pharm.* 94, 138). — 2. Man erwärmt Eisenvitriol mit Salpetersäure oder ein Gemenge von Eisenvitriol und salpeters. Natron mit verdünnter Schwefelsäure. — GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* [3] 23, 229; *J. B.* 1847 u. 1848, 382) trägt Salpeterkrystalle in eine erwärmte Lösung von Eisenchlorür in Salzsäure.

Eigenschaften. Farbloses Gas, welches durch eine Kälte von —110° bei 50 Atmosphären Druck nicht tropfbar wird. FARADAY. Spec. Gew. 1,041 THOMSON, 1,0888 BÉRARD, 1,094 H. DAVY, 1,1887. KIRWAN. Röthet Lackmus nicht. Nicht brennbar, unterhält das Verbrennen nur weniger Körper, nicht das einer Kerze. Mit brennbaren Gasen gemengt, bewirkt es, daß diese beim Anzünden mit lebhafterer Flamme als zuvor verbrennen. — Völlig unathembar, da es durch den Sauerstoff der Luftwege sofort in salpetrige Säure verwandelt wird. Sauerstoffhaltiges Blut mit Stickoxyd (und Barytwasser) geschüttelt, wird durch Entziehung von Sauerstoff dunkel, bei Gegenwart von mehr Stickoxyd hellroth durch Bildung von Stickoxyd-Hämoglobin (VII, 2328). L. HERMANN.

			BERZELIUS.		Maß.	Dichte.
N	14	46,67	46,754	Stickgas	1	0,9705
O	16	53,33	53,246	Sauerstoff	1	1,1056
NO	30	100,00	100,000	Stickoxyd	2	2,0761
					1	1,038

Scheint (vielleicht neben der Untersalpetersäure?) der einzige Fall zu sein, in dem der Stickstoff zweiatomig auftritt. Vergl. BLOMSTRAND (*Chemie d. Jetztzeit,* Heidelberg 1869, 266).

Zersetzungen. 1. Bei fortgesetztem Elektrisiren, PRIESTLEY, oder beim Hindurchleiten durch ein glühendes Rohr, welches Platindraht hält, GAY-LUSSAC, zerfällt das Stickoxyd in Stickgas und Untersalpetersäure, oder bei Gegenwart von Wasser in Salpetersäure. — Der Inductionsfunkenstrom bewirkt die Zersetzung nur langsam, läßt man die Funken unmittelbar in das Quecksilber überschlagen, so lassen 49 Cc. Stickoxyd nach 1½ Stunden 25, endlich 24 Cc. Stickgas, während der Sauerstoff und wenig Stickstoff vom Quecksilber aufgenommen sind. BUFF u. HOFMANN. Aehnliches beobachteten GROVE (*Arch. Pharm.* 63, 1; *J. B.* 1847 u. 1848, 326), ANDREWS u. TAIT (*Lond. Roy. Soc. Proc.* 10, 247; *J. B.* 1860, 31). Eine raschere Zerlegung bewirkt die elektrisch-glühende Eisenspirale, dabei verbrennt das Eisen mit schönem Funkensprühen und so lange die gleich anfangs entstandenen rothen Dämpfe nicht verschwunden, mit grünlichgelbem Schimmer; es bleibt, falls reines Stickoxyd angewandt wurde, das halbe Volum Stickgas. H. BUFF u. A. W. HOFMANN (*Ann. Pharm.* 113, 138; *J. B.* 1860, 26). — 2. Erzeugt an der Luft oder mit Sauerstoff gelbrothe Dämpfe von Untersalpetersäure, GAY-LUSSAC; in der Kälte, bei Abwesenheit von Wasser und Basen wird hauptsächlich diese Säure gebildet, welches auch das Verhältniß zwischen Stickoxyd und Sauerstoff sein mag. GAY-LUSSAC. PELIGOT. Im erhitzten Rohr bilden Sauerstoff und überschüssiges Stickoxyd salpetrige Säure. HASENBACH. In Berührung mit wässrigem Kali verdichtet 1 Maß Sauerstoff aus sehr überschüssigem Stickoxyd höchstens 4 Maß zu salpetrigs. Kali, GAY-LUSSAC, überschüssiger

Sauerstoff oxydirt bei Gegenwart von genug Wasser das Stickoxyd völlig zu Salpetersäure. SCHLÖSING (*Ann. Chim. Phys.* [3] 40, 479; *J. B.* 1854, 724). Doch fand F. FISCHER in meinem Laboratorium die bei SCHLÖSING's Salpetersäurebestimmung gebildete Säure stets, wenn auch nur schwach, salpetrigsäurehaltig. KR. Leitet man zu Sauerstoff, welcher mit Wasser von 52° gesperrt ist, Stickoxyd, so erfolgt die Bildung von Salpetersäure unter schwacher Verpuffung. LAMPADIUS (*J. pr. Chem.* 4, 291). — 3. Das Gemenge gleicher Maße Stickoxyd und Wasserstoff verpufft nach FOURCROY und THOMSON beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr, nach BERTHOLLET (*Stat. chim.* 2, 145) nicht; auch nicht durch den elektrischen Funken. H. DAVY. Das Gemenge, an der Luft entzündet, verpufft nicht, sondern verbrennt mit weißer Flamme (nach BERZELIUS mit grüner) unter Bildung von Untersalpetersäure, daher es scheint, daß der Wasserstoff nur durch den Sauerstoff der Luft verbrannt werde; eine Wasserstoffflamme verlöscht im Stickoxydgase. WALDIE (*Phil. Mag. J.* 13, 89). Platinschwamm verwandelt das Gemenge in Wasser und Ammoniak; s. dieses. Eine gereinigte Platinplatte verdichtet in 38 Stunden 1/8 eines aus gleichen Maßen Stickoxyd und Wasserstoff bestehenden Gemenges. FARADAY (*Pogg.* 33, 149). — 4. Wässriges Wasserstoffhyperoxyd bildet mit Stickoxyd Salpetersäure, oder bei weniger Wasserstoffhyperoxyd salpetrige Säure. Schüttelt man letztere Lösung mit Aether und nimmt die aufgenommene Säure mit Kali fort, so zeigt die neutrale und nicht sauer schmeckende Aetherschicht auf Zusatz verdünnter Säure die Reactionen der salpetrigen Säure, auch wenn man zuvor destillirte. SCHÖNBEIN (*J. pr. Chem.* 81, 265). — 5. Kohle verbrennt im Salpetergase lebhafter als in der Luft; leitet man das Gas über glühende Kohle, so zerfällt es in 1/2 Maß Stickgas gegen 1/2 Maß Kohlensäure. DALTON. Das Gemenge von Kohlenoxyd und Stickoxyd ist bei keinem Verhältniß durch den elektr. Funken entzündbar. W. HENRY. Glühendes Kohlenoxydkalium bildet mit Stickoxyd Cyankalium. DELBRÜCK (*J. pr. Chem.* 41, 161). *Suppl.* 48. — 6. Erhitztes amorphes Bor verbrennt zu Borsäure und Stickstoffbor. H. DEVILLE u. WÖHLER. — 7. Schwach brennender Phosphor verlischt, lebhaft brennender fährt fort zu brennen, fast so heftig, wie im Sauerstoff, unter Bildung von Stickgas und Phosphorsäure. — Mit leicht entzündlichem Phosphorwasserstoffgas zersetzt sich das Stickoxydgas bei gewöhnlicher Temperatur meistens in einigen Stunden, wo Stickgas und Stickoxydul bleiben. DALTON. Das Gemenge, durch den elektrischen Funken oder durch Zusatz von Sauerstoff entzündet, verpufft mit hellem Lichte unter Freiwerden von Stickgas, Bildung von Wasser und Phosphorsäure. Ueber Stickoxyd-Phosphorsäure s. Stickstoff und Phosphor. — 8. Brennender Schwefel verlischt im Stickoxydgase. — Mit Schwefeldampf gemengtes Stickoxyd bildet beim Hindurchschlagen des elektr. Funkens außer salpetriger Säure auch schweflige Säure, daher bei geeigneter Kühlung Bleikammerkrystalle (Salpetrig-Pyroschwefelsäureanhydrid? KR.). CHEVRIER (*Compt. rend.* 69, 136). — 2 M. Stickoxyd verdichten sich mit 1 M. schwefliger Säure über Wasser in einigen Stunden zu wässriger Schwefelsäure und 1 Maß Stickoxydul. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* 60, 162). Die Umwandlung ist bei 22°,5 selbst in 14 Tagen keine vollständige, auch bei der Temperatur der Bleikammern keine rasche. R. WEBER (*Pogg.* 130, 277). — Bildet mit wasserfreier Schwefelsäure Salpetrig-Pyroschwefelsäureanhydrid und schweflige Säure. BRÜNING. — Vitriolöl absorbirt Stickoxyd nicht. — Schwefelwasserstoff zersetzt sich mit dem gleichen Maße Stickoxyd in einigen Stunden in wenig Stickoxydul und Schwefelammonium. Nach THOMSON wirken die trocknen Gase am schnellsten, nach LECONTE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 21, 180; *J. B.* 1847 u. 1848, 388) wirken sie nicht aufeinander. — Stickoxyd, in welchem

Schwefelkohlenstoff verdampft ist, verbrennt beim Anzünden mit glänzender grünlicher Flamme. BERZELIUS. — 9. In Wasser vertheiltes Jod bildet bei starker Verdünnung Jodwasserstoffsäure und Salpetersäure, SCHÖNBEIN; umgekehrt verschluckt siedende conc. Jodwasserstoffsäure Stickoxyd langsam unter Bildung von Ammoniak und Abscheidung von Jod. E. TH. CHAPMAN (*Chem. Soc. J.* [2] 5, 166; *J. B.* 1867, 177). Auf Jodkalium wirkt Stickoxyd nicht. R. WEBER. — 10. Wird von Brom unter Bildung von bromsalpetriger Säure (oder Bromsalpetersäure) verschluckt. LANDOLT. — 11. Stickoxyd vereinigt sich mit seinem halben Maß Chlor zu einem hellorangegelben Gase, welches sich bei —15 bis 20° zur tiefrothbraunen Flüssigkeit verdichtet. Diese ist ein Gemenge von chlorsalpetriger Säure und Chloruntersalpetersäure nach wechselnden Verhältnissen und zeigt dasselbe Verhalten, wie das beim Erhitzen von Königswasser übergehende Gemenge derselben Säuren. GAY-LUSSAC. Bei sehr starker Verdünnung wirken Brom und Chlor wie Jod. H. DAVY. SCHÖNBEIN. — Unterchlorigsäuregas verpufft mit Stickoxyd bei gewöhnlicher Temperatur zu Untersalpetersäure und Chlor ($2NO + 2Cl^2O = N^2O^4 + 4Cl$); aus wässriger unterchloriger Säure und aus unterchlorigsauren Salzen scheidet Stickoxyd Chlor unter Bildung von Salpetersäure. BALARD. Euchlorin (I, 2, 373) bildet mit Stickoxyd augenblicklich rothe Dämpfe. H. DAVY. Leitet man Stickoxyd zugleich mit Salzsäure in eine angefeuchtete Flasche und aus dieser in Wasser, so füllt sich die Flasche mit einem gelben Gase, aus dem sich ein gelbgrünes, sehr flüchtiges Oel scheidet, welches Eisenvitriollösung schwärzt. Vielleicht Chlorstickstoff. BERZELIUS. An dem das Salzsäuregas zuleitenden Rohre bilden sich zolllange farblose Nadeln, auch färbt sich das Wasser rothgelb. REINSCH (*Repert.* 32, 168; *Berzel. J. B.* 24, 49). — 12. Beim Durchleiten durch Untersalpetersäure oder conc. Salpetersäure wird salpetrige Säure gebildet. — Das Gemenge von Ammoniak und Stickoxyd läßt sich durch den elektrischen Funken verpuffen und zersetzt sich nach GAY-LUSSAC bei gewöhnlicher Temperatur langsam unter Bildung von Stickgas und Stickoxydul.

13. Erhitztes Kalium brennt lebhaft im Stickoxydgase, bei vorwaltendem Kalium Stickgas und Kaliumsuboxyd, im anderen Falle anfangs Kaliumhyperoxyd bildend, welches dann unter weiterer Gasabsorption in salpetrigsaures Kali übergeht. Natrium wirkt bei der Hitze einer Lampe nicht ein. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Ein Vierteljahr mit concentrirtem wässrigem Kali in Berührung, wird es zu 1/4 Maß Stickoxydul und zu salpetrigs. Kali. GAY-LUSSAC. — Trocknes Schwefelkalium verwandelt bei gewöhnlicher Temperatur 2 M. Stickoxyd unter Entziehung von Sauerstoff in 1 M. Stickoxydul. Pyrophor entzündet sich darin und brennt sehr lebhaft. H. DAVY. Mit überschüssigem Schwefelwasserstoff über schwach rothglühenden Natronkalk geleitet, wird es zu Ammoniak. G. VILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 46, 320; *J. B.* 1855, 795). Feuchtes schwefligs. Alkali bildet bei gewöhnlicher Temperatur Stickoxydul und Ammoniak. PRIESTLEY. So wirkt auch wässriges schwefligs. Ammoniak über 0°, unter 0° erzeugt es stickoxydschwefligs. Ammoniumoxyd. PELOUZE. Wässrige Schwefelalkalien bilden ein Gemenge von Stickoxydul und Stickgas. PRIESTLEY. — 14. Glühendes Eisen, Zink, Arsen und Schwefelbarium nehmen den Sauerstoff auf, 1/2 Maß Stickgas zurücklassend. H. DAVY. GAY-LUSSAC. Mit feuchtem Stickoxyd erzeugt glühende Eisenfeile Ammoniak. MILNER. Feuchte Eisen- und Zinkfeile erzeugen in mehreren Tagen Stickoxydul

und Ammoniak, PRIESTLEY, feuchtes Zinnchlorür bildet aus 2 Maß Stickoxyd 1 Maß Stickoxydul. — Ein feuchtes Gemenge von Eisenfeile und Schwefel verwandelt 100 M. Stickoxyd in 44 M. Stickgas. BERTHOLLET (*Stat. chim.* 2, 153 u. 161). — 15. Schüttelt man Stickoxyd mit in Wasser vertheiltem Bleihyperoxyd oder Mennige, mit Manganhyperoxyd oder rothem Manganoxyd, so werden langsam salpetrigs. Salze gebildet, auch Silberoxyd bildet salpetrigs. Salz und Metall, Goldoxyd wird unter Bildung von Salpetersäure reducirt, auch Uebermangansäure oxydirt Stickoxyd zu Salpetersäure. SCHÖNBEIN.

Verbindungen. 1 Maß Wasser absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur nach H. DAVY $^1/_{10}$, nach W. HENRY $^1/_{20}$, nach DALTON $^1/_{27}$ Maß Stickoxyd. — Verbindet sich nach KUHLMANN mit Fluorbor, Fluorsilicium, Zinnchlorid (III, 138), nach REINSCH mit Phosphorsäure, Arsensäure und organischen Säuren. — Wird reichlich von wässrigen Eisenoxydulsalzen mit dunkelbrauner Farbe verschluckt, welche Lösung, wenn sie frisch bereitet war, das Gas beim Erhitzen unverändert entwickelt, nach längerem Stehen zeigt sich ein Theil zu Stickoxydul reducirt. S. III, 342 u. 355. — Ein Maß absoluter Weingeist löst zwischen 0 und 25° bei t° und 0,76 Meter Druck 0,31606 — 0,0034870 t + 0,000049 t² Maß Stickoxyd. CARIUS (*Ann. Pharm.* 94, 138; *J. B.* 1855, 280). — Stickoxyd vereinigt sich mit Piperidin (*Suppl.* 1136), mit Pelargonsäure (VI, 725) und mit Hämoglobin (VII, 2328).

C. *Salpetrige Säure.*

Früher *untersalpetrige Säure.* — Als Anhydrid NO.O.NO, als Hydrat H.O.NO.

Vorkommen. Die Bildung salpetrigs. Salze geht in der Natur derjenigen der salpeters. voraus, daher sich in der Luft, im Regen-, Schneewasser und in den Ackererden salpetrigs. Salze neben salpeters. finden. Regenwasser hält im Liter 1,425 bis 1,71 Milligr. N^2O^3. CHABRIER (*Compt. rend.* 68, 540; *J. B.* 1869, 229). Es hält nach späteren Angaben CHABRIER's (*Compt. rend.* 73, 485; *Chem. Centr.* 1871, 583) im Winter und Frühjahr vorwaltend salpetrigs., im Sommer vorwaltend salpeters. Ammoniak und zwar im Liter 0,7 bis 0,8 Milligr. N^2O^3 gegen 0,01 bis 0,04 N^2O^5 im Winter und Frühjahr; 0,0 bis 0,35 N^2O^3 gegen 0,83 bis 2,76 Milligr. N^2O^5 im Sommer. 1 Liter Schneewasser hielt 1,04 Milligr. N^2O^3 gegen 3,4 N^2O^5. Wasser aus Bewässerungscanälen hält 0,16 bis 0,965 Milligr. N^2O^3 gegen Spuren bis 4,0 Milligr. N^2O^5 im Liter, gleichfalls im Winter und Frühjahr am meisten salpetrige Säure. Vergl. übrigens CHABRIER (*Compt. rend.* 73, 1273). In den Ackererden häuft sich die salpetrige Säure nicht wie die Salpetersäure in den oberen Schichten an, sondern vermindert sich in ihnen, auch verschwindet sie beim Austrocknen. 1 Kilogr. Culturboden hielt 0,75 bis 4,52 Milligr. N^2O^3. CHABRIER (*Compt. rend.* 73, 186 u. 249; *Chem. Centr.* 1871, 486 u. 534). — Auch die verschiedenen Materialien und Producte der Salpeterfabrikation, CHABRIER (*Compt. rend.* 68, 540), der Mauersalpeter, roher und gereinigter Chilisalpeter halten salpetrigs. Salz. Siehe auch Vorkommen der Salpetersäure. — Im Thierkörper finden sich Spuren salpetrigs. Salze verbreitet, so im Speichel und Nasenschleim. Der Harn hält Spuren salpeters. Salze und eine Substanz, welche beim Stehen die Umwandlung derselben in salpetrigs. Salz bewirkt. SCHÖNBEIN. S. auch GOPPELSRÖDER (*Pogg.* 115, 125). Ammoniak geht nach BENCE JONES (*Ann. Pharm.* 74, 342; *J. B.* 1850, 582; *Ann. Pharm.* 82, 368; *J. B.* 1851, 322; *Ann. Pharm.* 92, 90; *J. B.* 1854, 313) als salpetrige Säure in den Harn über. S. dagegen JAFFÉ (*J. pr. Chem.* 59, 238; *J. B.* 1853, 333).

Hut und Stiel von *Boletus luridus*, die frischen Blätter vieler Pflanzen, besonders von *Leondoton taraxacum*, geben, wenn sie mit Wasser zerquetscht werden, einen Saft, welcher Jodkaliumstärke sofort bläut. Diese Erscheinung schrieb SCHÖNBEIN früher (*J. pr. Chem.* 88, 460) der Gegenwart salpetrigs. Salze zu, nach seinen späteren Angaben (*J. pr. Chem.* 105, 206) tritt sie nur ein, wenn die Pflanzentheile

bei Gegenwart von Sauerstoff zerstampft werden und wird verursacht durch thätigen, mit einer organischen Materie vergesellschafteten Sauerstoff. Kleine Mengen Blausäure, Eisenoxydulsalze, Pyrogallsäure, Hämatoxylin und Brasilin berauben den Saft der Eigenschaft, Jod auszuscheiden, wodurch ebenfalls die Abwesenheit von salpetrigs. Salzen erwiesen wird. Wo aber ein Saft, wie der von *Spinacia oleracea*, erst nach längerem Stehen die Eigenschaft erlangt, Jodkaliumstärke zu bläuen, nicht aber die Guajaktinctur zu färben, da sind salpeters. Salze vorhanden gewesen und durch organische Materien der Pflanze zu salpetrigs. Salzen reducirt worden. SCHÖNBEIN.

Bildung. 1. Leitet man überschüssiges Stickoxyd mit Sauerstoff durch ein erhitztes Rohr, so wird salpetrige Säure erzeugt. HASENBACH. Vergl. I, 2, 452. — 2. Wasserfreie Untersalpetersäure wird durch Einleiten von Stickoxyd in der Kälte theilweis in salpetrige Säure verwandelt. PELIGOT. Die Umwandlung ist vollständig, wenn man beide Gase durch ein erhitztes Rohr treibt. HASENBACH. — 3. Untersalpetersäure zerfällt mit Wasser oder Basen in salpetrige Säure und Salpetersäure. Vergl. I, 2, 465. — 4. Beim Hindurchleiten von Stickoxyd durch conc. Salpetersäure. — 5. Als salpetrigs. Salz beim Zusammenbringen von Stickoxyd mit Kali und $^1/_4$ M. oder weniger Sauerstoff, GAY-LUSSAC, mit salpeters. Quecksilberoxydul, PELIGOT, mit Wasserstoffhyperoxyd, in Wasser vertheiltem Mangan- oder Bleihyperoxyd, oder mit Silberoxyd, im letzteren Falle entstehen salpetrigs. Silber und Metall. SCHÖNBEIN. Andere Bildungsweisen siehe bei Salpetersäure, als deren Reductionsproduct die salpetrige Säure häufig auftritt. — 6. Salpetrigs. Salze entstehen vielfach durch Reduction salpeters. Salze, namentlich beim Schmelzen derselben für sich, im Wasserstoffstrome, mit Kohle oder mit Blei. Beim Kochen von wässrigem salpeters. Blei mit metallischem Blei (III, 255).

In wässrigen Lösungen salpeters. Salze entsteht salpetrigs. Salz, durch schwefels. Jodkaliumstärke nachweisbar, bei der Elektrolyse am negativen Pol, beim Umrühren mit einem Kadmiumstabe, langsamer mit einem Zinkstabe, durch Eintragen von Kalium, Natrium, Blei, Zinkamalgam, nicht von Eisen, Aluminium oder Zinn. SCHÖNBEIN. Natriumamalgam erzeugt salpetrigs. Salz und zersetzt es dann weiter. DIVERS. S. I, 2, 451. Ferner bei der Fäulniß oder Milchsäuregährung, SCHLÖSING (*Compt. rend.* 66, 237), durch Albuminate, Leim, Stärke, Milchzucker, Traubenzucker, Harn, Bierhefe, Schwämme und Pilze, frische Conferven, durch Blutkörperchen, gewisse Materien des Pflanzensamens und durch pathologische Producte. SCHÖNBEIN. S. auch SCHÜR (*Pharm. Viertelj.* 18, 502).

Darstellung. Nach Bildung (1) und (2). Oder man läßt zu 92 Th. Untersalpetersäure, welche auf —20° abgekühlt ist, mit Hülfe eines Capillarrohrs 45 Th. Wasser treten und erwärmt die beiden sich bildenden Schichten, bis der Siedpunct auf 25° gestiegen ist. Das Destillat ist in der Kältemischung aufzufangen und zu bewahren. FRITZSCHE. — Aus concentrirter Salpetersäure, welche durch den Gebrauch in einer galvanischen Batterie blau geworden war, erhielt FRITZSCHE durch Erhitzen und Verdichten der entweichenden Gase in der Kältemischung ein dunkelgrünes Destillat, aus dem durch wiederholtes Rectificiren bei möglichst niedriger Temperatur rein indigblaue salpetrige Säure erhalten wurde.

In den folgenden Fällen wird anscheinend ein Gemenge von salpetriger Säure und Untersalpetersäure erhalten, aus welchem salpetrige Säure, wie unter (b) angegeben, zu scheiden ist.

a. Man erwärmt 1 Th. Stärkmehl mit 8 Th. Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. und leitet das sich entwickelnde Gasgemenge zuerst durch ein 1,25 Meter langes Chlorcalciumrohr, dann durch ein auf —20° erkältetes Rohr, in dem sich die salpetrige Säure als eine in starker Kälte farblose, bei gewöhnlicher Temperatur grüne,

sehr flüchtige Flüssigkeit verdichtet. LIEBIG (*Geiger's Handb.*, 5. Aufl., 219). PELIGOT erhielt so, auch durch fractionirte Destillation, ein Gemenge von salpetriger Säure und Untersalpetersäure. — b. Man erwärmt arsenige Säure mit Salpetersäure und leitet die entweichenden Dämpfe durch zwei U-förmige Röhren, deren erste mit Wasser von +8°, die zweite mit einer Kältemischung umgeben ist. In der letzteren sammelt sich die (mit Untersalpetersäure vermischte) salpetrige Säure als blaugrüne Flüssigkeit, welche nach dem Rectificiren bei 12° grünblau wird. Man versetzt sie nach starkem Abkühlen mit einigen Tropfen Eiswasser, bis sie rein indigblau gefärbt ist, entfernt die aufschwimmende wässrige Säure und rectificirt wiederholt bei 5 bis 10°. E. LUCK. Vergl. auch I, 2, 463 u. 483.

Eigenschaften. Tief dunkelblaue, bei —10° schön indigblaue Flüssigkeit, welche bei —30° nicht erstarrt. HASENBACH. Bei +2° unter Zersetzung, HASENBACH, schon unter 0°, vielleicht selbst unter —10° siedend. Ihr Dampf ist gelbroth, FRITZSCHE, braun. LUCK. Auch die flüssige Säure ist bei Zimmerwärme gelbgrün und wird beim Erkalten wieder blau, jedoch vielleicht blasser, als vor dem Erwärmen. FRITZSCHE.

			HASENBACH.		Maß.	Dichte.
2 N	28	36,92	36,00	Stickgas . . .	2	1,9409
3 O	48	63,08	63,75	Sauerstoff . .	3	3,3169
N^2O^3	76	100,00	99,75	Salpetrige Säure	2	5,2578
					1	2,6289

100 Th. möglichst reiner salpetriger Säure nehmen bei der Oxydation durch übermangans. Kali 39,36 Th. Sauerstoff auf (Rechn. 42,1). FRITZSCHE.

Der nicht leuchtenden Bunsen'schen Flamme ertheilen salpetrige Säure und Salpetersäure eine bronzegrüne, sehr weit abstehende Saumfarbe, meist mit orangefarbenem Rande, salpetrigs. Salze färben nach Zusatz verdünnter Salzsäure, salpeters. nach Erwärmen mit saurem schwefels. Kali. MERZ (*J. pr. Chem.* 80, 493; *J. B.* 1860, 608). S. auch I, 2, 447.

Im Spectrum der dampfförmigen salpetrigen Säure zeigen sich sehr zahlreiche, über das ganze Spectrum zerstreute dunkle Linien. BREWSTER (*Pogg.* 28, 385). Es sind im Roth bis Gelb 21 feinere und in dem brechbareren Theile 6 dickere Absorptionslinien, von denen die feineren bei dickerer Dampfschicht, die im blauen Theile liegenden bei weniger dicker Schicht sichtbar werden. Diese Linien stimmen mit denjenigen des Untersalpetersäuredampfes genau überein, so daß der Dampf beider Körper dieselbe Beschaffenheit zu haben scheint, entweder weil salpetrige Säure in Stickoxyd und Untersalpetersäure, oder letztere in Salpetersäure und salpetrige Säure zerfällt. E. LUCK (*Anal. Zeitschr.* 8, 402; *Chem. Centr.* 1870, 561).

Zersetzungen. 1. Die Säure geht bei der Destillation zum Theil unzersetzt über, zum Theil zerfällt sie in Stickoxyd und zurückbleibende Untersalpetersäure. FRITZSCHE. LUCK. Daher beträgt die Dampfdichte [bei 30°? KR.] 1,871. HASENBACH. Schon geringfügige Umstände veranlassen eine andere Vertheilung zwischen Sauerstoff und Stickstoff. — 2. Sie wird (besonders leicht in der Hitze, HASENBACH) durch Sauerstoff bei Abwesenheit von Wasser und Basen zu Untersalpetersäure, bei Gegenwart von Wasser zu Salpetersäure oxydirt. Vergl. I, 2, 452. — 3. Ueber glühende Metalle geleitet, bildet sie Metalloxyde und Stickstoff, DULONG; bei gelinderem Glühen wird Stickoxyd gebildet. MARCHAND (*J. pr. Chem.* 32, 492; *Berzel. J. B.* 25, 54). — 4. Langsam zu überschüssigem, stark abgekühltem Phosphorchlorür tretend, erzeugt wasserfreie salpetrige Säure Pyrophosphorsäurechlorid, $P^2O^3Cl^4$, Phosphorsäureanhydrid, Phosphoroxychlorid, sowie entweichende chlorsalpetrige Säure, Stickstoff und wenig Stickoxyd. Mit Phosphorbromür statt des Chlorürs werden Phosphoroxybromid und Phosphorsäureanhydrid, kein Pyrophosphorsäurebromid gebildet. GEUTHER u. MICHAELIS (*Deutsche Ges. Ber.* 4, 766). — 5. Salpetrige Säure wirkt reducirend, indem sie selbst

in Salpetersäure übergeht: auf Chlorsäure, welche zu chloriger Säure, Millon, dann zu Salzsäure wird, Toussaint (*Ann. Pharm.* 137, 114); auf Wasserstoff-, Blei- und Manganhyperoxyd; mit Manganhyperoxydhydrat gefärbtes Papier wird in Luft, die salpetrige Säure hält, entfärbt, Schönbein; auf Uebermangansäure, Schönbein, Osmiumsäure, Fremy; auf Goldchlorid unter Abscheidung von Metall. Die tiefbraune Lösung von Silberhyperoxyd in kalter Salpetersäure wird durch Eintropfen von salpetriger Säure entfärbt. Schönbein. — 6. Wasserstoff im Entstehungszustande wirkt auf salpetrige Säure wie auf Salpetersäure, indem er Stickoxyd, Stickoxydul und Stickstoff, in anderen Fällen auch Ammoniak und Hydroxylamin bildet. — Schwefelwasserstoff scheidet Schwefel aus und bildet salpeters. Ammoniak.

In Wasser gelöste salpetrige Säure oxydirt schweflige Säure bei gewöhnlicher Temperatur zu Schwefelsäure; wendet man die durch Zerlegung von Untersalpetersäure mit Wasser entstehende salpetrige Säure an, so bleibt die zugleich entstehende Salpetersäure unverändert. R. Weber (*Pogg.* 127, 543). Dabei giebt die salpetrige Säure, falls mehr Wasser zugegen ist, 2/3 ihres Sauerstoffs ab und wird zu Stickoxydul; bei weniger Wasser oder beim Einleiten von schwefliger Säure in die Lösung von salpetriger Säure in Schwefelsäure von 1,4 spec. Gew. wird Stickoxyd gebildet. In Vitriolöl gelöste salpetrige Säure wird durch schweflige Säure nicht verändert. Im Uebrigen entfärben sich verdünnte Gemische leichter als concentrirtere. R. Weber (*Pogg.* 130, 277). — In der Kälte erzeugt wässrige salpetrige Säure mit schwefliger Säure anfangs Schwefelstickstoffsäuren, in der Wärme außer Stickoxydul und Stickoxyd auch Ammoniak. Fremy (*Compt. rend.* 70, 61; *Chem. Centr.* 1870, 108). Claus (*Ann. Pharm.* 158, 219) bezweifelt die Bildung von Schwefelstickstoffsäuren bei Abwesenheit von Alkali. Siehe auch salpetrigs. Salze.

Auf der Einwirkung von Salpetersäure und salpetriger Säure auf schweflige Säure bei Gegenwart von Wasser oder verdünnter Schwefelsäure beruht die *Gewinnung des Schwefelsäurehydrats.* Indem man hierbei schweflige Säure mit Salpetersäuredampf, Wasserdampf und Luft in Bleikammern, auf deren Boden verdünnte Schwefelsäure ausgegossen ist, zusammenbringt, wird die schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydirt, die Salpetersäure zu Stickoxyd reducirt. Letzteres Gas wird von der Luft zu salpetriger Säure und Untersalpetersäure oxydirt und in dieser Form von der verdünnten Schwefelsäure verschluckt. Tritt zu diesem Gemisch bei richtiger [zwischen 58 und 60° B. liegender, P. W. Hofmann (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 5)] Concentration schweflige Säure, so erfolgt Neubildung von Schwefelsäure und Entwicklung von Stickoxyd, welches wieder oxydirt wird. Bei zu viel Wasser wird auch Stickoxydul, bei zu wenig werden Bleikammerkrystalle gebildet. So nach R. Weber (*Pogg.* 127, 543) im Anschluß an Berzelius' (*Berzel. J. B.* 25, 61) Ansichten. Nach Peligot (*Ann. Chim. Phys.* [3] 12, 263) wird das Stickoxyd in der Bleikammer zu Untersalpetersäure oxydirt, welche Säure mit Wasser in Stickoxyd und Salpetersäure zerfällt, und erst nachdem diese Zerlegung stattgefunden, wieder auf die schweflige Säure einwirkt. H. Davy hielt die Bildung der Bleikammerkrystalle für ein wesentliches Erforderniß.

Mit Harnstoff zerfällt salpetrige Säure in Kohlensäure, Stickgas und Wasser. Millon (IV, 292). $H^2N.CO.NH^2 + N^2O^3 = CO^2 + 4N + 2H^2O$. In der Kälte werden salpetrigs. Ammoniak und Cyansäure gebildet, welche in Stickgas, Wasser, Kohlensäure und kohlens. Ammoniak weiter zerfallen: $2H^2N.CO.NH^2 + N^2O^3 = (NH^4)^2.O^2.CO + 4N + CO^2$. Wöhler u. Liebig (*Ann. Pharm.* 26, 261). Bei überschüssiger salpetriger Säure und Abwesenheit anderer Säuren wird aller Harnstoff nach der ersten Gleichung zersetzt (im

anderen Falle und besonders bei kalter Lösung wird Ammoniaksalz erzeugt. A. CLAUS (*Deutsche Ges. Ber.* 4, 140). S. auch LUDWIG u. KROMAYER (*Arch. Pharm.* [2] 100, 1; *J. B.* 1859, 613).

Verbindungen. a. Mit Wasser. — Die Säure sinkt in Wasser unter, HASENBACH, und löst sich bei 0° reichlich und ohne Zersetzung mit schwach blauer Färbung, aber über 0° entwickelt das Gemisch viel Stickoxydgas, FRITZSCHE; es bleibt wässrige Salpetersäure. MITSCHERLICH. $3N^2O^3 + H^2O = 4NO + 2H.O.NO^2$.
Versetzt man viel salpetrige Säure mit wenig Wasser, so wird unter Entweichen von Stickoxyd wässrige Salpetersäure erzeugt; bei viel Wasser bildet sich ohne Zersetzung eine Lösung von ziemlich großer Beständigkeit, die sich bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage unverändert hält, beim Kochen allmählich in Salpetersäure und Stickoxyd zerfällt. Indifferente Pulver, wie Sand, Gyps und besonders Kohle bewirken diese Zersetzung sogleich. FREMY (*Compt. rend.* 70, 61; *Chem. Centr.* 1870, 108).

b. Mit Salzbasen, *salpetrigsaure Salze*, *Nitrite*, *Azotites;* früher *untersalpetersaure Salze*, nach DEIMAN, HESS (*Pogg.* 12, 257) und N. W. FISCHER *Stickoxydsalze.* M.O.NO; nach v. RICHTER (*Deutsche Ges. Ber.* 4, 467) bindet in ihnen der Stickstoff (also nicht der Sauerstoff, wie in obiger Formel) das Metall. Sie werden durch Erhitzen von salpeters. Salzen für sich oder mit reducirenden Körpern, oder neben salpeters. Salzen beim Zusammenbringen von Untersalpetersäure mit Basen erhalten.

MITSCHERLICH (*Lehrb.* 1, 455) schmelzt salpeters. (Kali oder) Natron im irdenen Tiegel, bis 1 At. Sauerstoff entwichen ist und bis eine Probe, in Wasser gelöst, anfängt, aus salpeters. Silber neben weißem salpetrigs. Silber auch braunes Silberoxyd zu fällen. Aus der wässrigen Lösung der Schmelze wird durch salpeters. Silber ein Gemenge von salpetrigs. Silber und Silberoxyd gefällt, welches noch aus kochendem Wasser umzukrystallisiren ist. Durch doppelte Zersetzung mit Chlormetallen werden andere salpetrigs. Salze erhalten. Aehnlich N. W. FISCHER (*Pogg.* 21, 160). Oder man schmelzt salpeters. Baryt bis zum Dickflüssigwerden und entfernt Aetzbaryt mit Kohlensäure, salpeters. Baryt mit Weingeist. N. W. FISCHER (*Pogg.* 74, 115; *J. B.* 1847 u. 1848, 383). HAMPE (*Ann. Pharm.* 125, 334; *J. B.* 1863, 160).

A. STROMEYER (*Ann. Pharm.* 96, 330; *J. B.* 1855, 334) schmelzt 1 Th. Salpeter mit 2 Th. Blei anfangs bei dunkler Glühhitze, dann bis zum sichtbaren Glühen, laugt aus, entfernt gelöstes Blei durch Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, dampft ab und schmelzt den Rückstand zur Zerstörung von unterschwefligs. Kali. STAS wendet 4 Th. Blei an. — A. VOGEL jun. (*N. Jahrb. Pharm.* 4, 1; *J. B.* 1855, 334) schmelzt Salpeter mit Kohle nach den durch die Gleichung $2K.O.NO^2 + C = 2K.O.NO + CO^2$ gegebenen Verhältnissen.

Die salpetrigs. Salze sind theils farblos, theils gelb, meist krystallisirbar; die Salze der Alkalien nach FISCHER neutral gegen Pflanzenfarben, nach H. ROSE alkalisch. Die Alkalisalze schmelzen in der Wärme zu einer gelblichen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallisch erstarrt. — Bei stärkerem Erhitzen entwickeln die Salze ihre Säure als Stickgas und Sauerstoff. Salpetrigs. Silber entwickelt dabei Untersalpetersäure, PELIGOT; es entwickelt nach DIVERS (*Deutsche Ges. Ber.* 4, 282; *Chem. Soc. J.* [2] 9, 85) je nach den beim Erhitzen herrschenden Verhältnissen Stickoxyd, salpetrige Säure oder Untersalpetersäure, dabei zugleich salpeters. und zu Anfang des Erhitzens vielleicht auch untersalpetrigs. Silber bildend. Beim Erhitzen im Wasserdampfe entstehen Untersalpetersäure und Metall. DIVERS. — Ihre wässrige Lösung zerfällt bei längerem Kochen in Stickoxyd und salpeters. Salz mit überschüssiger Basis. BERZELIUS. $3K.O.NO + H^2O = K.O.NO^2 + 2K.O.H + 2NO$. Sie verpuffen in der Hitze mit brennbaren Körpern. Bei abgehaltener Luft mit Schwefelsäure übergossen, entwickeln sie Stickoxydgas, während die Flüssigkeit Untersalpetersäure und Salpetersäure hält, GAY-LUSSAC;

bei Luftzutritt erzeugt das entwickelte Stickoxyd rothe Dämpfe. Auch schwächere Säuren, wie Essigsäure, bewirken diese Zersetzung. Sind die Säuren sehr verdünnt, so kann die Entwicklung von Stickoxyd vermieden werden. FELDHAUS. PÉAN DE SAINT-GILLES. — Ihre wässrige Lösung, an der Luft gekocht, verschluckt Sauerstoff unter Bildung von salpeters. Salz. BERZELIUS.

Die salpetrigs. Alkalien werden durch Wasserstoffhyperoxyd nicht oxydirt, außer bei Zusatz von Platin. Auch Kalium-, Natrium-, Bariumhyperoxyd wirken nicht oxydirend, wohl aber Brom, Chlor, Manganhyperoxyd und langsam Bleihyperoxyd. Uebermangansäure und ihr Kalisalz oxydiren nicht, außer bei Zusatz von Säuren. SCHÖNBEIN. PÉAN DE ST. GILLES. Nach anderen Angaben SCHÖNBEIN's (*J. pr. Chem.* 41, 227) oxydirt dagegen Wasserstoffhyperoxyd, während Mangan- und Bleihyperoxyd auch die siedende wässrige Lösung des salpetrigs. Kalis nicht verändern. — Die salpetrigs. Salze fällen aus Goldchlorid und aus salpeters. Quecksilberoxydul Metall. FISCHER.

Sie fällen aus Manganoxydul- oder Eisenoxydulsalzen unter Entwicklung von Stickoxyd, Manganoxyd und Eisenoxyd. FISCHER. — Reducirende Körper, wie Zink, Zinkeisen, Zinkplatin, Aluminium, in alkalischen Flüssigkeiten einwirkend, verwandeln alles salpetrigs. Salz in Ammoniak. So wirkt auch Natriumamalgam in verdünnter Lösung nach SCHULZE und MAUMENÉ (*Compt. rend.* 70, 147; *Chem. Centr.* 1870, 199), in sehr conc. Lösung bildet es nach Letzterem auch Hydroxylamin oder Aehnliches. Nach DIVERS zersetzt überschüssiges Natriumamalgam unter Entwicklung von Stickoxydul und Bildung von untersalpetrigs. Salz (I, 2, 451); nach DE WILDE (*Bull. soc. chim.* 6, 403; *J. B.* 1863, 673) entwickelt es in conc. oder verdünnter Lösung unter Temperaturerhöhung ein Gemenge von Stickgas und Stickoxydul, ohne mehr als Spuren Ammoniak zu bilden. Hält das Amalgam auch Zink, so wird bei der ruhiger verlaufenden Einwirkung fast aller Stickstoff in Ammoniak verwandelt. DE WILDE. — Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs (I, 2, 227).

Durch Vermischen von neutralem salpetrigs. mit neutralem schwefligsaurem Kali, oder durch Einleiten von schwefliger Säure in alkalisches salpetrigs. Kali werden Salze verschiedener schwefel- und stickstoffhaltiger Säuren erzeugt; leitet man die schweflige Säure heiß und schnell ein, so entweicht Stickoxyd, ohne daß zugleich Ammoniak gebildet wird. CLAUS. FREMY. a. Neutrale Lösungen, welche auf 1 At. salpetrigs. Kali wenigstens 4 At. schwefligs. halten, erwärmen sich beim Vermischen, werden alkalisch und trüben sich durch Ausscheidung eines Krystallbreis von tetrasulfammons. Kali. $4K^2.O^2.SO + K.O.NO + 3H^2O = 5K.O.H + K^4.O^4.S^4O^8.NH$. Zersetzt sich die Lösung durch längeres Stehen in der Kälte oder durch zu starke Temperaturerhöhung in Folge der Reaction, so werden aus dem tetrasulfammons. Kali schwefels. und trisulfammons. Kali gebildet. $K^4.O^4.S^4O^8.NH + H^2O = KH.O^2.SO^2 + K^3.O^3.S^3O^6.NH^2$. Kochen mit reinem oder angesäuertem Wasser zersetzt auch dieses letztere Salz in disulfammons. und schwefels. Kali ($K^3.O^3.S^3O^6.NH^2 + H^2O = K^2.O^2.S^2O^4.NH^3 + KH.O^2.SO^2$) oder endlich in Ammoniak, schwefels. Kali und schweflige Säure. — b. In hinreichend verdünntem alkalischem salpetrigs. Kali erzeugt im Ueberschuß eingeleitete schweflige Säure trisulfammons. Kali. — c. Ist die Lösung des salpetrigs. Kalis concentrirter und wird beim Einleiten von schwefliger Säure nicht abgekühlt, so erstarrt sie bald zu einem Krystallbrei, welcher beim Behandeln mit kaltem Wasser trisulfammons. Kali zurückläßt, während ein Kalisalz in Lösung geht, welches sich unter Bildung von schwefels., disulfhydroxyazos. Kali und anderen Producten weiter zersetzt. Kochendes Wasser erzeugt aus dem Salzgemenge unter Verschwinden des trisulfammons. Kalis und des zweiten Salzes sulfazotins. Kali und andere Producte. — d. Verfährt man nach c, kühlt aber ab, so hält das nach längerem Einleiten von schwefliger Säure sich abscheidende trisulfammons. Kali ein von dem unter c erwähnten verschiedenes Salz, dessen Lösung in kaltem Wasser sich ebenfalls unter Ausscheidung

von disulfhydroxyazos. Kali und anderen Producten zersetzt. Dieses Salz, mit kochendem Wasser behandelt, zerfällt in Stickgas, Stickoxydul und Schwefelsäure, ohne das Verschwinden des trisulfammons. Kalis zu bewirken. CLAUS.

Zur Auffindung der salpetrigen Säure und ihrer Salze, insbesondere der kleinen Mengen salpetrigs. Salze, welche in der Natur vorkommen, wo angegeben auch zur Auffindung der Salpetersäure und ihrer Salze, dienen noch folgende Reactionen:

1. *Jodkalium.* Salpetrige Säure scheidet aus Jodmetallen Jod aus, welches durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff erkannt wird und Stärkekleister noch bei großer Verdünnung bläut. Zusatz von Schwefelsäure macht die Reaction empfindlicher, SCHÖNBEIN, PRICE (*Chem. Soc. Qu. J.* 4, 151; *J. B.* 1851, 626), salpetrigsaure Salze zeigen die Reaction erst auf Zusatz von Säure. — Zu Anfang ertheilt salpetrige Säure den Jod- und Brommetallen alkalische Reaction. CLOEZ. FREMY. Salpeters. Salze zeigen dieselbe Reaction nach dem Umrühren mit Kadmium oder dem Schütteln mit Zinkamalgam. SCHÖNBEIN.

2. *Eisenvitriol.* Die salpetrigs. Salze färben Eisenvitriollösung schwach, aber auf Zusatz von Essigsäure dunkelbraun. ERNST (*Zeitschr. Chem.* 1860, 19; *J. B.* 1860, 631). Salpeters. Salze färben nicht, außer in der unten angegebenen Weise.

3. Die Lösung von *Kupferchlorür* in rauchender Salzsäure färbt sich mit salpetrigs. Kali oder mit einem Tropfen rother rauchender Salpetersäure wegen Gehalt an salpetriger Säure schön indigblau, welche Farbe durch Erhitzen oder durch Alkalien verschwindet. Nicht zu stark verdünnte Untersalpetersäure, nicht aber Stickoxyd zeigt dasselbe Verhalten. LENSSEN (*J. pr. Chem.* 82, 50; *J. B.* 1861, 153; *N. Repert. Pharm.* 20, 621; *Chem. Centr.* 1871, 759). KALLE u. PRICKHARTS (*Anal. Zeitschr.* 1, 24; *J. B.* 1861, 305).

4. *Ferrocyankalium.* Man tropft gelbes Blutlaugensalz ein, nicht bis zur [illegible] Färbung, dann wenig Essigsäure, wo bei Gegenwart salpetrigs. Salze gelbe Färbung eintritt. Salpeters. Salze erzeugen die Färbung nicht, außer wenn man (d[illegible] durch Schütteln der warmen Lösung mit Blei) sie vorher reducirt. SCHÄFFER (Sill. Am. J. [2] 12, 117; *J. B.* 1851, 625). — Vermischt man ein salpeters. [illegible] oder salpetrigs. Salz mit einigen Tropfen Blutlaugensalz und etwas Salzsäure, erwärmt auf 70 bis 80°, neutralisirt nach dem Abkühlen mit kohlens. Alkali und [illegible] setzt 1 bis 2 Tropfen Schwefelalkali hinzu, so tritt durch Bildung von Nitroprus[illegible]iden violette Färbung ein. E. W. DAVY (*Phil. Mag.* [4] 5, 330; *Ann. Pharm.* 8[illegible], 384).

5. *Schwefelcyankalium.* Die mit Essigsäure angesäuerte Lösung von salpetrigs. Kali und andere salpetrige Säure haltende Flüssigkeiten färben sich, wenn sie mit Schwefelcyankalium und hierauf noch mit Salpetersäure versetzt werden, tief dunkelroth, welche Farbe beim Erhitzen oder durch Zusatz von Weingeist verschwindet. Schwefelkohlenstoff nimmt den Farbstoff beim Schütteln auf. Hier bewirkt die Untersalpetersäure, nicht die salpetrige Säure die Reaction, welche also zur Unterscheidung beider Säuren dient. FRESENIUS (*Qual. Anal.*, 13. Aufl., Braunschweig 1869, 246).

6. *Cyankalium und Kobaltsalz.* Salpetrigs. Salze, mit Cyankalium, Kobaltchlorür und [illegible] wenig Essigsäure vermischt, bilden durch Bildung von Nitrocyankobaltkalium eine schön rosaorange Lösung. C. D. BRAUN (*Anal. Zeitschr.* 3, 467; *J. B.* 1865, 702[illegible]).

7. *Phenylschwefelsäure.* Man löst 1 Th. Carbolsäure in 4 Th. Vitriolöl, verdünnt mit 2 Th. Wasser und fügt von dieser Lösung 1 bis 2 Tropfen zu dem auf 100° erwärmten Salz, wo bei Gegenwart von Salpetersäure röthlichbraune Färbung eintritt, welche durch Ammoniak gelb oder grüngelb wird. H. SPRENGEL (*Anal. Zeitschr.* 2[illegible], 115; *J. B.* 1863, 671).

8. *Anilin.* Mit Anilin getränkte Papierstreifen färben sich in Luft, die Spuren Untersalpetersäure hält, bräunlich- bis braunroth, dann rasch tiefbraun. SCHÖNBEIN (*J. pr. Chem.* 81, 261). Ein Cubicc. Vitriolöl mit 1/2 Cubicc. wässrigem schwefels. Anilin vermischt, röthet sich beim Zufließen von salpeters. Salzen. C. D. BRAUN (*Anal. Zeitschr.* 6, 71; *J. B.* 1867, 839). Oder man vermischt das salpeters. Salz mit 2 Tropfen Anilinlösung und läßt 2 bis 6 Tropfen Vitriolöl einfallen, wo sogleich oder beim Bewegen rothe bis braunrothe, beim Schütteln violette, blaue oder rothblaue Färbung eintritt. E. REICHHARDT (*Anal. Zeitschr.* 9, 214; *Chem. Centr.* 1871, 495). — Salpetrigs. Salze entwickeln beim Vermischen mit conc. wässrigem schwefels. Anilin Geruch nach Carbolsäure, selbst bei großer Verdünnung; salpeters. Salze färben nur gelb. CHATARD (*Chem. Centr.* 1871, 426).

9. *Pyrogallsäure.* Die wässrige Pyrogallsäure wird durch salpetrige Säure, durch salpetrigs. Salze nach Zusatz von Säuren rasch gebräunt. SCHÖNBEIN (*Anal. Zeitschr.* 1, 319; *J. B.* 1862, 579). Ueberschichtet man Vitriolöl mit verdünnter wässriger Pyrogallsäure, fügt etwas Kochsalz, dann eine Spur salpeters. Salze zu, so entsteht eine Purpurfarbe, die allmählich in Orangegelb übergeht. J. HORSLEY (*Chem. News* 7, 267; *J. B.* 1863, 671).

10. *Schwefelsaure Diamidobenzoesäure.* Ihre wässrige Lösung wird durch salpetrige Säure gelb bis tief orangeroth gefärbt und scheidet bei mehr salpetriger Säure einen braunrothen amorphen Niederschlag ab. P. GRIESS (*Ann. Pharm.* 154, 333).

11. *Indigblau.* Die Lösung der salpeters. Salze mit Vitriolöl und wenig schwefels. Indigtinctur gemischt, führt beim Erhitzen die blaue Farbe derselben in Gelb über, Zusatz von Kochsalz vermehrt die Empfindlichkeit der Probe. LIEBIG (*Schw.* 49, 257). Auch hier wirkt die durch Vitriolöl oder durch Erhitzen erzeugte salpetrige Säure; Untersalpetersäure und salpetrige Säure zerstören Indigblau schon in der Kälte, von salpetriger Säure freie Salpetersäure erst beim Erwärmen. PRICE. — Mit Wasserstoffschwefel entfärbte Indigtinctur wird durch Spuren salpetrigs. Salze gebläut. SCHÖNBEIN (*J. pr. Chem.* 92, 151).

12. *Lackmus.* Die wässrige Lösung mit Lackmustinctur, dann mit etwas Vitriolöl vermischt, röthet, ohne zu entfärben, außer bei Gegenwart von viel Chlormetall (Unterschied von chlorsauren Salzen). VOGEL jun. (*J. pr. Chem.* 23, 507). — Mit salpetriger Säure beladene Schwefelsäure wirkt oxydirend und entfärbend auf ammoniakalische Cochenilletinctur. GUINON (*Ann. Chim. Phys.* [3] 35, 144; *J. B.* 1851, 322).

13. *Guajaktinctur.* Salpetrige Säure und Untersalpetersäure bläuen Guajaktinctur. SCHÖNBEIN. Auch das aus salpetersäurehaltigem Vitriolöl durch Eisenfeile entwickelte Gas bläut. H. SCHIFF (*Ann. Pharm.* 111, 372; *J. B.* 1859, 514).

14. *Brucin.* Die wässrige Lösung der salpeters. Salze mit wässrigem Brucin vermischt, dann über Vitriolöl geschichtet, läßt an der Berührungsschicht eine rosenrothe, am unteren Rande gelbe Zone entstehen. BERTHEMOT (*J. Pharm.* 27, 560; *Berzel. J. B.* 22, 174). KERSTING (*Ann. Pharm.* 125, 254; *J. B.* 1863, 671). Vergl. VII, 1962. Andere oxydirende Stoffe zeigen dasselbe Verhalten. E. LUCK und SCHÖNN (*Anal. Zeitschr.* 8, 406; 9, 211; *Chem. Centr.* 1871, 462). — S. das Verhalten des Narcotins (VII, 1074), des Morphins (VII, 1337), des Strychnins (VII, 1878) gegen salpetersäurehaltige Schwefelsäure a. a. O.

Die einfachen salpetrigs. Salze lösen sich sämmtlich in Wasser, die des Kalis, Lithions, Kalks, der Magnesia und des Manganoxyduls sind zerfließlich; die meisten übrigen lösen sich leicht, nur das Silbersalz schwierig in Wasser. FISCHER.

Die salpetrigs. Alkalien bilden mit den salpetrigs. Salzen des Bleis, Kobalts, Nickels, Silbers und Palladiums Doppelsalze. FISCHER. Auch zahlreiche andere Doppelsalze, des salpetrigs. Ammoniumoxyds, Kalis, Baryts, Silberoxyds einerseits, des Baryts, Zinkoxyds, Kadmium-, Blei-, Kupfer- und Quecksilberoxyds, sowie der Oxyde der Platinmetalle andererseits werden erhalten. Salpetrigs. Kali bildet mit salpetrigs. Baryt, Strontian oder Kalk, und mit salpetrigs. Nickeloxydul oder Kobaltoxydul krystallisirbare Tripelsalze. — Das salpetrigsaure Kali verschluckt Schwefelsäureanhydrid. SCHULTZ-SELLACK.

Die salpetrige Säure vereinigt sich mit den Chloriden des Zinns (III, 138), Titans, Eisens, Aluminiums zu festen Verbindungen. R. WEBER (*Pogg.* 118, 471).

D. *Untersalpetersäure. Salpetrige Salpetersäure. Nitroxin.* N^2O^4 = $NO.O.NO^2$. — **Bildung.** 1. Bringt man bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff mit Stickoxyd in irgend einem Verhältnisse bei völliger Abhaltung von Wasser und Basen zusammen, so verbinden sich stets 2 M. Stickoxydgas mit 1 M. Sauerstoff, um 1 M. Untersalpetersäuredampf zu erzeugen. GAY-LUSSAC.

Bei höherer Temperatur und überschüssigem Stickoxyd entsteht salpetrige Säure. HASENBACH. Vergl. I, 2, 452. — 2. Untersalpetersäure wird bei Zersetzungen des Stickoxyduls, Stickoxyds, der salpetrigen Säure, des salpetrigs. Silbers, der Salpetersäure und der salpeters. Salze gebildet, besonders auch beim Durchleiten von Stickoxyd durch conc. Salpetersäure und nach WELTZIEN beim Einwirken von Jod auf salpeters. Silber.

Darstellung. 1. Man leitet 1 Maß Sauerstoff mit beinahe 2 Maß Stickoxydgas im trocknen Zustande zuerst durch eine mit Porzellanstücken gefüllte, dann durch eine auf —20° erkältete U-förmig gebogene Röhre, in welcher sich die Untersalpetersäure zur grünlichen Flüssigkeit verdichtet, welche beim Umgießen gelb wird. DULONG. Die beiden Gase werden durch Chlorcalcium nicht völlig getrocknet, daher man sie über Vitriolöl, dann durch eine mit Stücken frisch geschmolzenen Kalihydrats gefüllte Röhre leiten muß. Ist das Wasser völlig abgehalten, so verdichtet sich die Säure in farblosen Krystallen, welche bei unvollständiger Entwässerung der ferner zutretenden Gase zu einer grünen Flüssigkeit zerfließen. PELIGOT. — 2. Man erhitzt ganz trocknes salpeters. Bleioxyd in einer Retorte mit erkälteter Vorlage. GAY-LUSSAC. Zuerst geht eine wasserhaltende grünliche Flüssigkeit über, dann eine wenig Wasser haltende farblose, nach welcher die wasserfreien Krystalle erscheinen. PELIGOT. PLAYFAIR u. WANKLYN destilliren ein Gemenge von salpeters. Bleioxyd mit chroms. Chlorkalium. HASENBACH behandelt das Destillat noch mit Sauerstoff. — 3. Man erwärmt rothe rauchende Salpetersäure gelinde in einer Retorte mit erkälteter Vorlage, in welcher sich zwei nicht mischbare Schichten sammeln. Von diesen ist die untere ein Gemisch von Untersalpetersäure mit mehr Salpetersäurehydrat, die obere Untersalpetersäure, welche man von wenig beigemischter Salpetersäure abdestillirt. MITSCHERLICH (*Lehrb.* 1, 345). — 4. Man übergießt arsenige Säure in erbsgroßen Stücken mit rother rauchender Salpetersäure von 1,38 bis 1,40 spec. Gew. und verdichtet die Producte in einer Kältemischung. Das dunkelgrüne Gemenge von salpetriger Säure und Untersalpetersäure wird durch Einleiten von Sauerstoff völlig in Untersalpetersäure übergeführt und rectificirt. HASENBACH. — Krystallisirte Untersalpetersäure erhält man durch theilweise Destillation in eine auf —20° abgekühlte Vorlage, wobei Salpetersäure zurückbleibt. FRITZSCHE.

Eigenschaften. Krystallisirt bei —20° in farblosen Säulen, PELIGOT, FRITZSCHE, welche bei —9° PELIGOT, —11°,5 bis 12° R. MÜLLER, schmelzen und nach dem Schmelzen noch nicht bei —16° PELIGOT, nicht bei —21°,3 DEVILLE u. TROOST, sondern erst bei —30° wieder gefrieren, weil sich eine Spur Salpetersäure gebildet hat, welche während des Abkühlens eine Trübung der Flüssigkeit bewirkt. FRITZSCHE. Bei Darstellung (1) gesteht die Säure im Entstehungsaugenblicke bei —10° zu farblosen Krystallen. DEVILLE u. TROOST. Die Krystalle sind bei —50° völlig farblos, zwischen —40 und —30° lichtgelb, zwischen —30 und —20° hellcitronengelb, beim Schmelzpunct —20° hellhoniggelb. SCHÖNBEIN (*J. pr. Chem.* 55, 146). — Die flüssige Säure hat 1,451 spec. Gew., DULONG; sie ist bei —20° farblos, bei —10° fast farblos, bei 0 bis +10° blaßgelb, bei +15 bis 28° pomeranzengelb, um so dunkler, je wärmer sie ist. DULONG. Siedet bei 22° mit constantem Siedpunct, PELIGOT, bei 26°, GAY-LUSSAC, 28° bei 0,76 M. Druck. DULONG. Der Sied-

punct der aus salpeters. Blei erhaltenen Säure ist constant 22°, aber wird durch Behandeln mit heißem Sauerstoff auf 25 bis 26° erhöht. HASENBACH. 1 Volum flüssige Untersalpetersäure von 0° erfüllt Volumina bei

10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
1,01480	1,03029	1,04673	1,06442	1,08367	1,10484	1,12828	1,15440	1,18365

DRION (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, 5; *J. B.* 1859, 18). Der Dampf ist bei —10° kaum gelb, DEVILLE u. TROOST, bei gewöhnlicher Temperatur dunkel gelbroth (rothbraun, HASENBACH), um so dunkler, je heißer er ist, bei 183° bei 2 Centim. dicker Schicht undurchsichtig und eher schwarz als roth. DEVILLE u. TROOST. SCHÖNBEIN. Im erhitzten Verbrennungsrohr verschwindet die Farbe des Dampfes völlig und erscheint beim Erkalten wieder, ohne daß die wieder verdichtete Säure Veränderungen erlitten hat. HASENBACH. Riecht eigenthümlich süßlich und scharf, schmeckt sauer und wirkt eingeathmet sehr schädlich. Röthet Lackmus und färbt thierische Stoffe gelb.

Die Dampfdichte des in Stickgas vertheilten Untersalpetersäuredampfes beträgt nach PLAYFAIR u. WANKLYN bei

4°,2	11°,3	24°,5	97°,5
2,588	2,645	2,52	1,783

Sie beträgt nach R. MÜLLER bei

28°	32°	52°	70°	79°
2,70	2,65	2,26	1,95	1,84

Nach H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. TROOST bei

26°,7	35°,4	39°,8	49°,6	60°,2	70°	80°,6	90°	100°,1	111°,3	121°,5	135°	154°	183°,2
2,65	2,53	2,46	2,27	2,08	1,92	1,80	1,72	1,68	1,65	1,62	1,60	1,58	1,57

Ein Molekul Untersalpetersäuredampf = N^2O^4 erfüllt demnach bei niedriger Temperatur (bei —11°, A. NAUMANN) den Raum von 2 At. Wasserstoff, bei 135° und höherer Temperatur den doppelten Raum. Diese Thatsache ist durch die Annahme zu erklären, daß in der Hitze eine fortschreitende, endlich vollständige Zersetzung des Molekuls N^2O^4 in 2 Molekule NO^2 eintritt. Siehe über diesen Gegenstand: PLAYFAIR u. WANKLYN, DEVILLE u. TROOST, A. NAUMANN (*Ann. Pharm. Suppl.* 6, 203; *J. B.* 1868, 73). Die mit erhöhter Temperatur zunehmende Färbung des Dampfes entspricht dann der Annahme, daß der Dampf N^2O^4 farblos, der von NO^2 gefärbt ist. SALET *Compt. rend.* 67, 488; *Bull. soc. chim.* [2] 11, 479). — Das Spectrum des Untersalpetersäuredampfes zeigt genau dieselben Absorptionslinien, wie der Dampf der salpetrigen Säure. E. LUCK. Die Zahl der Absorptionslinien ist um so größer, je heißer der Dampf. SCHÖNBEIN. Die flüssige Untersalpetersäure zeigt vom Grün bis zum rothen Ende 3 bis 5 matte schwarze Absorptionsbänder, die mit stark ausgeprägten Liniengruppen des Untersalpetersäuredampfes zusammenfallen. Wird die Säure etwas abgekühlt, so erscheinen im Grün zwei matte Bänder, wird erwärmt, so daß die Flüssigkeit dunkler braun wird, so treten die Bänder im Roth deutlicher hervor. Der jenseit des Grün liegende Theil des Spectrums ist völlig absorbirt. A. KUNDT (*Pogg.* 141, 157).

			DULONG.	PELIGOT.	HASENBACH.		Maß.	Dichte.
2 N	28	30,50	29,96	30,57	30,92	Stickgas	2	1,9409
4 O	64	69,50	70,04	69,43		Sauerstoff	4	4,4225
N^2O^4	92	100,00	100,00	100,00		Untersalpetersäure	2	3,1817
						oder	4	1,5909

Zersetzungen. 1. Aus salpeters. Blei bereitete, vielleicht nicht völlig wasserfreie Untersalpetersäure zersetzt sich bei der Elektrolyse langsam.

FARADAY. — 2. Wasserfreie Untersalpetersäure nimmt weder bei höherer, noch bei niederer Temperatur Sauerstoff auf. HASENBACH. — 3. Der Dampf, mit überschüssigem Wasserstoff über Platinschwamm geleitet, bringt ihn zum lebhaften Glühen und bildet Wasser und Ammoniak. KUHLMANN. Siehe Ammoniak. — Glühende Kohle verbrennt im Untersalpetersäuredampf mit trüber rother Flamme. Phosphor bedarf zu seiner Verbrennung in demselben einer stärkeren Hitze, als im Sauerstoff und brennt mit großer Lebhaftigkeit. Nach DULONG verbrennt im Säuredampf auch stark erhitzter Schwefel, während er nach Anderen in diesem Dampfe erlischt. — Jod läßt sich darin ohne Oxydation verdampfen. DULONG.

4. Wasser zersetzt die Untersalpetersäure unter ungleicher Vertheilung ihres Sauerstoffs einerseits in Salpetersäure, andererseits in salpetrige Säure und Stickoxyd. $NO.O.NO^2 + H^2O = H.O.NO^2 + H.O.NO$ oder $3N^2O^4 + 2H^2O = 4H.O.NO^2 + 2NO$. Daher zeigt die wässrige Lösung der Untersalpetersäure alle Reactionen der salpetrigen Säure, und, weil zugleich Salpetersäure zugegen, Röthung mit Schwefelcyankalium. — Es entsteht um so mehr salpetrige Säure und um so weniger Stickoxyd, je niedriger die Temperatur und je kleiner die Wassermenge ist; ist in der Kälte vorzugsweise salpetrige Säure gebildet, so kann diese hinterher beim Erhitzen oder beim Hinzufügen von Körpern, welche die Bildung von Gasblasen begünstigen, in Salpetersäure und Stickoxyd zerfallen. Bei kleineren Mengen Wasser bleibt ein Theil der Untersalpetersäure unzersetzt, indem die gebildete Salpetersäure die Zersetzung durch die gegebene Menge Wasser verhindert.

Krystallwasserhaltige Salze, wie gepulverter Alaun, entfärben den Dampf der Untersalpetersäure nur langsam. R. WEBER. Fügt man zu vieler Untersalpetersäure wenig Wasser, so wird sie, ohne Gas zu entwickeln, durch Bildung salpetriger Säure tiefgrün. DULONG. PELIGOT. Durch Schütteln mit entwässertem Kupfervitriol wird sie wieder gelb oder röthlich. SEMENOFF (*Zeitschr. Chem.* 7, 129; *J. B.* 1864, 480). Fügt man zu einer gegebenen Menge Wasser die Untersalpetersäure in einzelnen Antheilen, so entwickeln die ersten Mengen am meisten, die letzten kein Stickoxydgas, das Wasser färbt sich erst blau, dann grün, endlich pomeranzengelb. GAY-LUSSAC. Läßt man zu 2 At. Untersalpetersäure, welche auf —20° abgekühlt ist, 1 At. Wasser (100 : 9,78) langsam in einem feinen Strahle fließen, so entwickelt sich nur wenig Stickoxyd, und es bildet sich eine untere dunkelgrüne Schicht, Untersalpetersäure mit wenig salpetriger Säure haltend, und eine obere, 1/3 betragende, grasgrüne, eine Mischung von salpetriger Säure mit Salpetersäure. Bei 2 At. Untersalpetersäure auf 5 At. Wasser (100 : 49) bildet sich unter höchst geringer Stickoxydentwicklung eine ähnliche obere Schicht und eine untere dunkelblaugrüne, welche nur in dünner Schicht durchsichtig ist und schon beim Ausgießen ins Kochen kommt. Sie fängt, wenn man beide Schichten zusammendestillirt, schon unter 0° zu kochen an, und ist, wenn der Siedpunct auf 25° gestiegen ist, in die erkältete Vorlage als blaue salpetrige Säure übergegangen. FRITZSCHE. Noch bei 6 bis 8 At. Wasser auf 1 At. Untersalpetersäure werden ohne Entwicklung von Stickoxyd grüne oder blaue Flüssigkeiten erhalten. PELIGOT.

1 Maß Untersalpetersäure entwickelt mit 5 Maß Wasser bei gewöhnlicher Temperatur viel Stickoxyd. Hat diese Entwicklung aufgehört, so veranlaßt eingesenkter Platindrath neues heftiges Aufbrausen, welches sich beim Erwärmen bis zum Herausschleudern der Flüssigkeit steigert. Noch stärkere und anhaltendere Gasentwicklung als Platin bewirken Eisen, Kupfer, Messing und Silber, welche dabei nur wenig angegriffen werden. Holzsplitter bewirken Aufbrausen, wenn ihnen Luft anhängt, sonst kaum. — Kohle entbindet aus einem Gemisch von 1 Th. Untersalpetersäure mit 9 Th. Wasser stürmisch Stickoxyd, ohne Kohlensäure zu erzeugen. SCHÖNBEIN (*Pogg.* 73, 326; *J. B.* 1847 u. 1848, 333). — Die Mischung von 1 Maß Untersalpetersäure mit 10 Maß Wasser erfolgt ebenfalls unter Stickoxydentwicklung; die farblose Flüssigkeit liefert beim Kochen noch 60 Maß Stickoxyd, erst nach einstündigem Kochen, rascher

bei Gegenwart von Platindrath, hört die Entwicklung auf. Auch in diesem Gemisch erzeugen die genannten oxydirbaren Metalle starkes Aufbrausen, während sie von einem Gemisch von 1 Maß Salpetersäure und 10 Maß Wasser sehr schwach angegriffen werden. — Tröpfelt man 1 Maß Untersalpetersäure in 25 Maß kochendes Wasser, so entwickelt sich nicht sogleich alles Stickoxyd, denn erst nach längerem Kochen bräunt die Flüssigkeit den Eisenvitriol nicht mehr. — Ein Gemisch von Untersalpetersäure mit überschüssiger conc. Salpetersäure entwickelt mit Wasser kein Gas. SCHÖNBEIN. — Auch der Dampf der Untersalpetersäure wird vom Wasser völlig ohne Gasentwicklung aufgenommen, welche Lösung auf Jodkalium wie salpetrige Säure wirkt, selbst dann noch, wenn man zum anfangenden Sieden erhitzt oder wenn der Untersalpetersäuredampf von Wasser von 40° verschluckt wird. WEBER. Gegen Aether verhält sich die wässrige Lösung der Untersalpetersäure, wie die aus Stickoxyd und Wasserstoffhyperoxyd entstehende Flüssigkeit (I, 2, 453). SCHÖNBEIN.

5. Die Untersalpetersäure oxydirt Kohlenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur zu Kohlensäure und verbindet sich zum Theil damit zu einer sehr flüchtigen, durch Wasser zersetzbaren Flüssigkeit. HASENBACH. Sie zersetzt das Phosphorwasserstoffgas fast gar nicht, GRAHAM; bildet mit Schwefelwasserstoff Schwefel, Wasser und Stickoxyd, LECONTE, fällt aus Schwefelwasserstoffwasser unter Ammoniakbildung Schwefel, auch zersetzt sie das wässrige Ammoniak mit Heftigkeit. — 6. Der Dampf mit trockner schwefliger Säure durch ein stark erhitztes Rohr geleitet, bildet gelbe, krystallisch erstarrende Tropfen von Salpetrigpyroschwefelsäureanhydrid, bei nicht genügend erhitztem Rohr entweichen die Gase unverändert. R. WEBER. Nach HASENBACH vereinigen sich Untersalpetersäure und schweflige Säure auch bei gewöhnlicher Temperatur zu Krystallen, vielleicht SO^2,N^2O^4. Bei Gegenwart von Wasser (oder Vitriolöl) entsteht schon in der Kälte Salpetrigschwefelsäure. R. WEBER. — Wasserfreie Schwefelsäure verschluckt den Untersalpetersäuredampf unter Bildung von schwefels. Untersalpetersäure. R. WEBER. Schwefelsäure von 1,8 bis 1,7 spec. Gew. nimmt Untersalpetersäure auf, ohne sich zu färben, wohl indem Verbindungen von Schwefelsäure mit salpetriger Säure und mit Salpetersäure entstehen, von denen erstere bei Ueberschuß an Untersalpetersäure krystallisirt; Schwefelsäure von 1,5 spec. Gew. wird gelb bis grüngelb, solche von 1,41 tief grün, von 1,31 unter Entwicklung von Stickoxyd blau und schwächere nur vorübergehend gefärbt. Hiernach scheint die grüne Lösung unveränderte Untersalpetersäure, die blaue salpetrige Säure zu halten. R. WEBER. — Jod wirkt bei höherer Temperatur nicht ein; Brom mit Untersalpetersäure durch ein erhitztes Rohr geleitet, erzeugt eine schwarzbraune Flüssigkeit von 19 bis 20° Siedpunct, 34,7 bis 32,2 Proc. Brom haltend, vielleicht ein Bromsalpetersäure haltendes Gemenge, welches sich beim Destilliren zersetzt. Chlor wirkt kaum auf stark erkältete Untersalpetersäure, im stark erhitzten Rohr vereinigen sich beide zu Chloruntersalpetersäure. HASENBACH. Wässrige Jodsäure bildet Salpetersäure und freies Jod, GAULTIER, wässrige unterchlorige Säure Salpetersäure und Chlor. BALARD. Salzsäuregas erzeugt ein Gemenge von chlorsalpetriger Säure und Chlorsalpetersäure, Phosphorchlorür dieselben Producte wie mit salpetriger Säure (I, 2, 457). GEUTHER u. MICHAELIS; Phosphorchlorid bildet Chlor, chlorsalpetrige Säure und Phosphoroxychlorid. R. MÜLLER. Wässrige Salzsäure entwickelt Stickoxyd und bildet Königswasser. GAY-LUSSAC. — Stickoxyd verwandelt einen Theil der Untersalpetersäure in salpetrige Säure, ohne vollständige Umwandlung zu bewirken, da das Product nicht rein blau ist. PELIGOT. Beim Zusammentreffen der erhitzten Gase ist die Umwandlung vollständig. HASENBACH.

7. Kalium entzündet sich im Untersalpetersäuredampf bei gewöhnlicher Temperatur und verbrennt mit rother Flamme, Natrium zersetzt den Dampf ohne Feuererscheinung, Kupfer, Zinn und Quecksilber wirken bei gewöhnlicher Temperatur langsam zersetzend, bei Glühhitze erzeugen Kupfer und Eisen Stickgas und Metalloxyde. — Läßt man bei —10° überschüssige flüssige Untersalpetersäure auf Metalle wirken, so werden salpeters. Salze und Stickoxyd gebildet, welches letztere sich mit der überschüssigen Untersalpetersäure zu salpetriger Säure verbindet. Dabei entsteht kein salpetrigs. Salz. R. MÜLLER.

8. Metalloxyde bilden mit flüssiger Untersalpetersäure salpeters. Salze und freie salpetrige Säure. R. MÜLLER. Die wässrigen Alkalien wirken dem Wasser ähnlich, conc. wässriges Kali wird unter schwacher Entwicklung von Stickoxyd zu salpeters. und salpetrigs. Kali. GAY-LUSSAC. DULONG. Leitet man den Dampf der Untersalpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur über Baryt, so wird er langsam verschluckt; bei 200° wird der Baryt glühend und schmilzt ohne Gasentwicklung zu einem Gemenge von salpeters. und salpetrigs. Baryt. DULONG. Aus kohlens. Kalk treibt Untersalpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur keine Kohlensäure aus. R. MÜLLER.

Verbindungen der Untersalpetersäure mit Basen sind nicht bekannt. Auch die früher als untersalpeters. Salze betrachteten Verbindungen mit Bleioxyd sind Doppelsalze von salpetrigs. und salpeters. Bleioxyd (III, 256). — Cyan vereinigt sich mit Untersalpetersäure in der Hitze zu Nadeln, die freiwillig aufs Heftigste verpuffen. HASENBACH. — Aethylen wird durch Untersalpetersäure in Untersalpetersäure-Aethylen, C^2H^4,N^2O^4, verwandelt, SEMENOFF (*Zeitschr. Chem.* 7, 129; *J. B.* 1864, 480); Amylen in Amylenbinitroxyd, C^5H^{10},N^2O^4 (*Suppl.* 1085), Naphtalin unter gleichzeitiger Bildung von salpetriger Säure in Nitronaphtalin. GUTHRIE (*Chem. Soc. Qu. J.* 13, 129; *Ann. Pharm.* 119, 83). Benzol wird durch flüssige Untersalpetersäure bei Abwesenheit von Wasser unter gleichzeitiger Bildung von Oxalsäure nur langsam in Nitrobenzol verwandelt; bei Gegenwart von (Wasser oder) Vitriolöl werden Nitrobenzol und salpetrige Schwefelsäure erzeugt. HASENBACH. $NO.O.NO^2 + C^6H^6 + H^2.O^2.SO^2 = C^6H^5.NO^2 + H.O.SO^2.O.NO + H^2O$.

E. *Salpetersäure.*

a. *Salpetersäureanhydrid* oder *wasserfreie Salpetersäure.* $N^2O^5 = NO^2.O.NO^2$.

Bildung und Darstellung. 1. Man zersetzt salpetersaures Silberoxyd durch Chlor und verdichtet die sauren Dämpfe durch starkes Abkühlen. $2Ag.O.NO^2 + 2Cl = N^2O^5 + 2AgCl + O$. DEVILLE. — 2. Man leitet den Dampf der Chlorsalpetersäure bei 60 bis 70° über salpeters. Silber und erkältet das Product. $Ag.O.NO^2 + NO^2.Cl = NO^2.O.NO^2 + AgCl$. ODET u. VIGNON. Auch nach (1) geht die Bildung der Chlorsalpetersäure der des Anhydrids voraus; die bei 95 bis 100°, sehr langsamem Chlorstrom und überschüssigem salpeters. Silber sich zu Anfang verdichtende Flüssigkeit ist Chlorsalpetersäure. ODET u. VIGNON (*Compt. rend.* 70, 96).

Der Silbersalpeter muß krystallisirt, frei von überschüssiger Säure sein, ist, wie auch die Apparate, im Kohlensäurestrom bei 180° zu trocknen und befindet sich zu etwa 500 Gr. in einer im Wasserbade stehenden U-Röhre. Mit dieser verbunden ist eine zweite, kugelig aufgeblasene U-Röhre, welche in einer —21° hervorbringenden Kältemischung steht, und in welcher sich die wasserfreie Salpetersäure, so wie

eine anfangs auftretende Flüssigkeit (Chlorsalpetersäure) sammelt. Man läßt das Chlorgas sehr langsam, zu nicht mehr als 2,5 Litern in 24 Stunden zutreten, indem man es aus einem damit gefüllten Ballon durch Vitriolöl austreibt; erwärmt das salpeters. Salz auf 95° und läßt hierauf bis zu 55 bis 60° erkalten, worauf die Operation fortgesetzt wird, bis die Krystalle des Salpetersäureanhydrids die Röhren verstopfen. Alle Verbindungen des Apparats durch Kork oder Kautschuk sind zu vermeiden. H. DEVILLE. Man kann die Glasröhren verbinden, indem man ein Rohr in das erweiterte Ende des anderen steckt, den Zwischenraum mit Asbest ausfüllt und mit Paraffin vergießt. ODET u. VIGNON.

Eigenschaften. Durchsichtige, farblose, stark glänzende, rhombische Säulen von etwa 60 und 120°, und davon sich ableitende sechsseitige Säulen. Schmilzt bei 29 bis 30°, beginnt bei 45 bis 50° zu sieden, wobei gefärbter Dampf entwickelt wird, und zersetzt sich bei wenig höherer Temperatur. Bei +8° nicht übersteigender Temperatur und im zerstreuten Lichte zeigen sich die Krystalle einen Monat haltbar, auch bei 25° in der Aprilsonne zersetzen sie sich nicht gleich, aber in beiden Fällen schmelzen sie und explodiren dann. H. DEVILLE. Andere, im Glasrohr eingeschlossene, freiwillig geschmolzene Krystalle verpufften beim Einbringen des Rohrs in eine Kältemischung. DUMAS (*Compt. rend.* 28, 323; *J. B.* 1849, 257). — Zerfließt sehr rasch an der Luft und löst sich unter starker Wärmeentwicklung, ohne Auftreten von Gasen, in Wasser zu farbloser wässriger Salpetersäure. Bildet mit trocknem Ammoniak Untersalpetersäuredampf und weißes Salz, welches ganz oder fast ganz aus salpeters. Ammoniumoxyd besteht. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 28, 241; *J. B.* 1849, 256).

			H. DEVILLE. Mittel (2).
2 N	28	25,93	25,65
5 O	80	74,07	74,35
N^2O^5	108	100,00	100,00

b. *Salpetersäurehydrat.* H.O.NO².

Vorkommen. In Verbindung mit Ammoniak, Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Thonerde und Eisenoxyd auf der Oberfläche der Erde, besonders reichlich da, wo organische Stoffe verwest sind. In der Luft und in den meteorischen Niederschlägen, in vielen Pflanzen, welche die salpeters. Salze aus dem Boden, in dem sie sich erzeugten, aufnehmen.

Die meteorischen Niederschläge halten im Liter 1/10 bis 1 Milligr. Salpetersäure (N^2O^5), nicht selten bis 5 und 6 Milligr. Quell-, Fluß-, Teich-, Brunnen- und Drainwasser hält im Liter 1 bis 10 Milligr., das Wasser der Seen weniger, 1/10 bis 1/100 Milligr., Ackererden halten im Kilogr. 1 bis 10 Milligr. W. KNOP (*Kreislauf des Stoffes*, Leipzig 1868, 1, 109; s. *das.* 2, 58 eine Zusammenstellung der wichtigsten Untersuchungen über das Vorkommen der Salpetersäure im Wasser und Erdboden). Spätere Untersuchungen ergaben sehr wechselnde und zuweilen weit größere Mengen. So hält nach GOPPELSRÖDER (*J. pr. Chem.* [2] 1, 198; 4, 155) zu Basel das Regenwasser im Liter bis zu 13,6, Schneewasser 1,6 bis 7, Quellwasser 1,0 bis 44,4, Brunnenwasser 40 bis 129, Grundwasser 1,5 bis 400, Rheinwasser 13,5 bis 15,5 Milligr. N^2O^5. Siehe ferner Vorkommen der salpetrigen Säure (I, 2, 455). — Die nach LUDWIG (*Die natürl. Wässer*, Erlangen 1862, 11) bereits von MARGGRAF im Wasser bemerkte Salpetersäure findet sich nach LIEBIG (*Ann. Chim. Phys.* 35, 329) regelmäßig im Gewitterregen [nach J. F. HELLER (*Schmidt's Jahrb. d. ges. Medicin*, 73, 3; *J. B.* 1851, 329) unabhängig von Gewittern im Regen und Hagel] und zwar als salpeters. Ammoniak (oder salpetersaurer Kalk), nach späteren Untersuchungen (SCHÖNBEIN, MEISSNER, BOHLIG) ist sie als salpetrigs. Ammoniak, oder in beiden Formen vorhanden. Vergl. I, 2, 455. Auch solches Quellwasser, welches nicht mit thierischen Stoffen oder Ackererde in Berührung kam, hält Salpetersäure, zuweilen reichlicher als Regenwasser. CH. EKIN (*Chem. Soc. J.* [2] 9, 64; *Chem. Centr.* 1871, 325).

Die salpeters. Salze gehen aus dem Boden in die Pflanzen über, ohne sich in ihnen neu zu bilden. Dessaignes (*J. Pharm.* [3] 25, 28; *J. B.* 1854, 649). Vaudin (*J. Chim. méd.* 8, 674; 9, 321). Die Salpetersäure, vornehmlich als salpeters. Kalk, ist unter den natürlichen Verhältnissen das allgemeinste stickstoffhaltige Nahrungsmittel der Pflanzen. W. Knop. Runkelrüben verwandeln beim Wachsen salpetrigs. Salze in salpetersaure. Goppelsröder (*Pogg.* 115, 125). Der Gehalt der Pflanzenblätter an Salpetersäure beträgt, auf Trockensubstanz und salpeters. Kali bezogen, 0,68 bis 2,77 Proc., Fr. Schulze (*Anal. Zeitschr.* 2, 289; *J. B.* 1863, 662); er beträgt, auf wasserfreie Salpetersäure bezogen, 0,088 bis 1,01 Proc. der frischen Pflanzen, in den Stengeln der an Salpetersäure reichsten Pflanzen *Borago officinalis* und *Lepidium sativum* 10,27 und 10,12 Proc. der Trockensubstanz. Liliaceen und Irideen sind im Herbst frei von Salpetersäure, Zwiebeln halten im Sommer Salpetersäure, welche durch Oxydation von Ammoniak in der Pflanze entstanden ist und im Herbst wieder zu Ammoniak wird. Erbsen, die nur mit Ammoniaksalzen gedüngt sind, halten salpeters. Salze. Hosaeus (*Arch. Pharm.* [2] 122, 198; 124, 13; 127, 237; *J. B.* 1865, 625; 1866, 687). — Ueber das Vorkommen von Salpetersäure im Thierkörper s. bei salpetriger Säure.

Bildung. Auch die Bildungsweisen der salpetrigen Säure, soweit sie nicht auf Reduction oder Zerlegung beruhen, sind hier angeführt. 1. Aus Stickstoff und Sauerstoff oder Stickstoff und Wasser. a. Ein über Wasser oder wässrigem Kali befindliches Gemenge von 3 Maß Stickstoff und 7 Maß Sauerstoff (richtiger 2 auf 5 Maß) verdichtet sich bei wochenlangem Durchschlagen elektrischer Funken zu Salpetersäure, Cavendish; Platindrath, in einem Gemenge von Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff durch den galvanischen Strom zum Schmelzen erhitzt, erzeugt Salpetersäure, und lufthaltiges Wasser bildet bei der Elektrolyse am negativen Pol Ammoniak, am positiven Pol Spuren Salpetersäure. H. Davy. Hierbei wird der Sauerstoff zunächst in Ozon verwandelt; ozonisirter Sauerstoff oxydirt den Stickstoff zu Untersalpetersäure, welche bei Abwesenheit von Wasser nicht verschwindet, bei Anwesenheit von Wasser sich in Salpetersäure und Stickoxyd umsetzt; letzteres wird durch das Ozon gleichfalls zu Salpetersäure oxydirt. Schönbein. S. auch I, 2, 28.

Der Inductionsfunkenstrom, durch trockne atmosphärische Luft hindurchschlagend, erzeugt schon nach wenigen Minuten salpetrige Dämpfe, noch rascher bei Gegenwart von Wasser. Böttger (*J. pr. Chem.* 73, 494; *J. B.* 1858, 102). Perrot (*Compt. rend.* 49, 204; *J. B.* 1859, 35). H. Buff u. A. W. Hofmann (*Ann. Pharm.* 113, 140). In trockner atmosphärischer Luft wird beim Elektrisiren mit Funken sowohl wie bei stillen Entladungen nur Ozon (und Antozon) gebildet, in feuchter Luft auch Untersalpetersäure, welche sich, wie Schönbein angiebt, zerlegt. Meissner. Ist neben Stickstoff und Sauerstoff auch schweflige Säure zugegen, so erzeugt der Inductionsfunkenstrom bei Abwesenheit von Wasser Krystalle von Salpetrigpyroschwefelsäureanhydrid. A. Morren (*Ann. Chim. Phys.* [4] 4, 300; *J. B.* 1865, 151). — Elektrisch ozonisirte Luft durch Wasser geleitet, erzeugt freie Salpetersäure, weder salpetrige Säure, noch Ammoniak. Meissner. Ozonisirte (durch Phosphor? Kr.) Luft, durch Wasser geleitet, ertheilt diesem Gehalt an salpetrigsaurem Ammoniak. Bohlig. Sind neben Ozon (und Stickstoff) andere oxydirbare Körper zugegen, so werden diese verändert, der Stickstoff bleibt unverbunden. Meissner. — Ozonisirte Luft über Bodenarten, auch solche, die alkalische Substanzen enthalten, geleitet, bewirkt keine Bildung von Salpetersäure oder salpetriger Säure. Lawes, Gilbert u. Pugh (*Ad. Mayer's Agrikulturchemie*, Heidelberg 1871, 1, 161). Gegen de Luca (*Ann. Chim. Phys.* [3] 46, 360; *J. B.* 1855, 318) und Cloez (*Compt. rend.* 41, 935; *J. B.* 1855, 318).

b. Verbrennende oder in Oxydation begriffene Körper bewirken in einem Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff Bildung von salpetriger Säure, Salpetersäure oder salpetrigs. Ammoniak, Bence Jones, Schönbein, Böttger;

ebenso entstehen diese Körper beim Verdampfen von Wasser und bei der Condensation von Wasserdampf an der Luft. Schönbein.

Beim Verbrennen eines Gemenges von überschüssigem Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff entsteht salpeters. Ammoniak. Th. Saussure. 1 M. Stickstoff mit 14 M. Wasserstoff in Sauerstoff verbrannt, erzeugt Salpetersäure. Berzelius. Bei der Verpuffung eines Gemenges von Luft und Knallgas im Eudiometer entsteht stets Salpetersäure, falls man auf 26 bis 64 Maß brennbares Gas weniger als 100 Maß Luft anwendet, bei 3 bis 5 Maß Knallgas auf 1 M. Luft bildet sich so viel Salpetersäure, daß das Quecksilber zu Krystallen von salpeters. Oxydul wird. Bunsen (*Gasometr. Methoden*, Braunschweig 1857, 63). Im offenen, mit Sauerstoff gefüllten Kolben bei Luftzutritt verbrennender Wasserstoff bildet bald salpetrige Säure und Salpetersäure. Kolbe (*Ann. Pharm.* 119, 176; *J. B.* 1861, 154). A. W. Hofmann (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 363). Das durch Verbrennung von Wasserstoff an der Luft entstehende neutrale Wasser scheidet aus angesäuertem Jodkalium Jod, Böttger, es muß, da es von Wasserstoffhyperoxyd frei ist, salpetrigs. Ammoniak enthalten. Schönbein. Dieses bestätigt Böttger. Vergl. *Ann. Pharm.* 125, 34. Das Wasser scheidet nicht unter allen Umständen Jod aus, aber hält, wenn dieses der Fall, Wasserstoffhyperoxyd. Meissner. Es ist neutral, hält Spuren Wasserstoffhyperoxyd, viel mehr salpetrige Säure, kein oder nur eine Spur Ammoniak. Zabelin.

Beim Verbrennen von Weingeist, Kohle, Wachs, Leuchtgas und anderen organischen Verbindungen an der Luft wird Salpetersäure, Bence Jones (*Phil. Trans.* 1851, 2, 399; *J. B.* 1851, 323), salpetrigs. Ammoniak gebildet. Böttger (*J. pr. Chem.* 85, 396; *J. B.* 1861, 153). Unvollkommen brennende Weingeist- oder Leuchtgasflammen liefern, falls sie nicht rußen und das Aufnahmegefäß nicht zu sehr erhitzen, saures Wasser, welches Wasserstoffhyperoxyd hält. Meissner. Das Wasser beider Flammen reagirt durch Gehalt an Untersalpetersäure sauer und hält Spuren aus der Luft stammendes Ammoniak. Bohlig. Es reagirt sauer, hält zu Anfang viel mehr salpetrige Säure als Wasserstoffhyperoxyd und kein Ammoniak, welches erst später auftritt. Wird bei fortgesetzter Verbrennung das Wasser durch Gehalt an organischer Substanz gelblich, so verschwindet die salpetrige Säure oder hört auf, nachweisbar zu sein. Also bilden sich salpetrige Säure und Ammoniak nicht gleichzeitig. Zabelin. S. ferner O. Lœw (*Zeitschr. Chem.* [2] 6, 65; *Chem. Centr.* 1870, 113 und *Zeitschr. Chem.* [2] 6, 269; *Chem. Centr.* 1870, 386); C. Than (*J. pr. Chem.* [2] 1, 415; *Chem. Centr.* 1870, 385), Böttger (*Chem. Centr.* 1870, 161), J. D. Bœke (*Chem. News* 22, 57; *Chem. Centr.* 1870, 545), H. Struve (*Petersb. Acad. Bull.* 15, 325; *Chem. Centr.* 1871, 209). Nach Diesen wird bei der Verbrennung gebildet: Ozon, oder Ozon, salpetrige Säure und Methylamin, Lœw; Ozon, Than; Oxyde des Stickstoffs, nicht aber Ozon, Bœke; stets Ozon, Wasserstoffhyperoxyd und salpetrigs. Ammoniak. Struve. Nach Struve hält auch die ausgeathmete Luft salpetrigsaures Ammoniak.

Bei der langsamen Verbrennung des Phosphors an feuchter Luft wird Salpetersäure, Heller, salpetrigs. Ammoniak gebildet, welches in das saure Wasser übergeht und die auftretenden weißen Nebel erzeugt. Schönbein. Vergl. I, 2, 113 unten. Zabelin fand in dem sauren Wasser mehr salpetrige Säure als Wasserstoffhyperoxyd (gegen Meissner), kein Ammoniak. Befeuchtete Leinwand, in die Phosphornebel gehängt, wird sauer, nimmt salpetrige Säure und Ammoniak, aber kein Wasserstoffhyperoxyd auf. Zabelin. Bei der raschen Verbrennung des Phosphors unter einer Glocke wird gleichfalls salpetrigs. Ammoniak erzeugt; die Phosphorsäure bindet das Ammoniak, die salpetrige Säure ist in der Luft der Glocke nachweisbar. Schönbein.

Verdampft man Wasser bei Luftzutritt in einem erhitzten Tiegel und verdichtet den Dampf durch eine darüber gehaltene Flasche, so zeigt das so erhaltene Destillat Gehalt an salpetrigs. Ammoniak. Ebenso das Wasser, welches übergeht, wenn man in eine große erhitzte Destillirblase zur Zeit kleine Mengen Wasser gießt. Schönbein. Kohlens. Kali und andere Salze, die an der Luft zerflossen sind, halten in Folge davon salpetrigs. Ammoniak. Schönbein. Bohlig. Mit verdünntem wässrigem Alloxan getränktes Filtrirpapier röthet sich in einer ammoniakfreien Atmosphäre, besonders im Sonnenlichte, wegen Bildung von salpetrigs. Ammoniak bei der Verdunstung des Wassers. Lœw (*Sill. Am. J.* [2] 45, 29; *J. B.* 1868, 176).

Bei diesen Verbrennungen, Oxydationen und beim Verdampfen entsteht das

salpetrigs. Ammoniak nach SCHÖNBEIN durch Vereinigung von Wasser und Stickstoff ($2N + 2H^2O = NH^4.O.NO$). BOHLIG nimmt an, es sei bei der Verbrennung unter dem Einflusse des hier entstehenden Ozons gebildet, beim Verdampfen sei es nicht neu gebildet, sondern aus der Luft absorbirt. Leitet man nach BOHLIG durch Wasser während des Destillirens ammoniakfreie Luft, so wird kein salpetrigs. Ammoniak erzeugt, wohl aber findet es sich nach dem Durchleiten gewöhnlicher Luft. MEISSNER bestreitet das Auftreten von salpetrigs. Ammoniak unter einigen der von SCHÖNBEIN angegebenen Verhältnisse, entweder werde dabei Wasserstoffhyperoxyd gebildet (s. oben), oder das Nitrit entstehe aus vorhandenem Ammoniak. LIEBIG und ZABELIN stimmen SCHÖNBEIN zu, doch scheint ZABELIN's Beobachtung, daß salpetrige Säure und Ammoniak nach einander, nicht aber gleichzeitig auftreten, sehr gegen SCHÖNBEIN's Meinung zu sprechen. KR.

Ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff, durch eine glühende Röhre geleitet, liefert keine Salpetersäure, auch nicht, wenn die Röhre Platinschwamm oder Platinschwarz hält; trockner oder feuchter Stickstoff, über glühenden Braunstein geleitet, bildet keine Salpetersäure. KUHLMANN. Auch bei 50 Atmosphären Druck bleibt ein Gemenge von 2 M. Stickstoff und 5 M. Sauerstoff unverbunden. LAROCHE (*Schw.* 1, 123 u. 172).

2. Aus Stickoxyd, salpetriger Säure und Untersalpetersäure bei vielen Zersetzungen. In Berührung mit Wasser und genug Sauerstoff gehen alle drei Verbindungen völlig (vergl. I, 2, 453) in Salpetersäure über, bei Abwesenheit von Wasser und Basen bildet auch überschüssiger Sauerstoff nur Untersalpetersäure. S. jedoch V. HARCOURT (*Chem. News* 22, 286; *Chem. Centr.* 1871, 98) und CHAPMAN (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 922).

3. Aus Ammoniak. a. Ammoniakgas, mit überschüssigem Sauerstoff durch ein glühendes Rohr geleitet, liefert unter Verpuffung Salpetersäure. FOURCROY. Ein Gemenge von Ammoniak und Luft liefert im glühenden Rohr wenig Stickoxyd und Untersalpetersäure; Platinschwamm, den man in das Rohr bringt, wirkt in der Kälte nicht ein; bis zu 308° erhitzt, kommt er darin zum Rothglühen und erzeugt Salpetersäure und Untersalpetersäure, bei sehr starker Hitze nur letztere; bei Ueberschuß von Ammoniak entsteht salpeters. Ammoniak. Der Dampf von kohlens. Ammoniak bildet mit Luft weniger Salpetersäure als reines Ammoniak; Salmiakdampf liefert mit Luft Chlor, Untersalpetersäure und Wasser. KUHLMANN. Mit wässrigem Ammoniak befeuchteter Platinmohr bildet an der Luft salpetrigsaures Ammoniak; eine noch nicht bis zum Glühen erhitzte Platindrathspirale bildet in ammoniakalischer Luft weiße Nebel von salpetrigsaurem Ammoniak. SCHÖNBEIN (*J. pr. Chem.* 70, 129; *J. B.* 1856, 311). Hängt man die erhitzte Platinspirale über Ammoniakwasser von 20 Proc. auf und leitet Sauerstoff zu, so geräth das Platin in lebhaftes Glühen und füllt das Kochglas mit weißen Dämpfen von salpetrigs. Ammoniak, dann mit intensiv rothen von salpetriger Säure, auch belegt sich das Glasrohr, durch welches der Sauerstoff eintritt, meist mit einer dicken Kruste von salpetrigs. Ammoniak. KRAUT (*Ann. Pharm.* 136, 69; *J. B.* 1865, 156). — Beim Verbrennen von weingeistigem Ammoniak wird Salpetersäure erzeugt. B. JONES (*Ann. Pharm.* 82, 368; *J. B.* 1851, 323).

Fein vertheiltes reducirtes Kupfer oder Nickel, stark glühender Eisendrath wirken auf ammoniakhaltige Luft wie Platin. SCHÖNBEIN. Werden Kupferspäne bei Luftzutritt mit wässrigem Ammoniak digerirt, so bildet sich salpetrigs. Kupferoxyd-Ammoniak. SCHÖNBEIN. TUTTLE (*Ann. Pharm.* 101, 283; *J. B.* 1856, 312). PELIGOT (*Compt. rend.* 47, 1038; *J. B.* 1858, 200; *Compt. rend.* 53, 209; *J. B.* 1863, 166). Nach der Gleichung $NH^3 + 6Cu + 9O = H.O.NO + 6CuO + H^2O$. BERTHELOT u. PÉAN DE ST. GILLES (*Bull. soc. chim.* 5, 491; *J. B.* 1863, 273). Auch bei der Oxydation von Kupferoxydul-Ammoniak zu Kupferoxyd-Ammoniak entsteht salpetrige Säure, TUTTLE, SCHÖNBEIN, weniger beim

Auflösen von reinem oder kohlens. Kupferoxyd in wässrigem Ammoniak bei Luftzutritt. SCHÖNBEIN (*J. pr. Chem.* 84, 208; *J. B.* 1861, 167).

b. Auch der elektrische Funken bewirkt die Verpuffung eines Gemenges von Ammoniak mit wenigstens 1/2 bis höchstens 3 Maß Sauerstoff, wobei Stickgas, Wasser und Nebel von salpeters. Ammoniak gebildet werden und bei vorwaltendem Ammoniak auch freier Wasserstoff gebildet werden. W. HENRY. — Elektrolytisch ozonisirter Sauerstoff bildet mit Ammoniakgas Nebel von salpeters. Ammoniak. BAUMERT (*Pogg.* 89, 38; *J. B.* 1853, 315). SCHÖNBEIN. Beim Hindurchschlagen elektrischer Funken durch wässriges Ammoniak bei Luftzutritt wird salpetrigs. Ammoniak erzeugt. SCHÖNBEIN.

c. Ammoniakgas über in einem Flintenlaufe glühenden Braunstein geleitet, liefert Stickoxyd, MILNER (*Crell Ann.* 1795, 1, 554); oder bei Anwendung eines Porzellanrohrs salpeters. Ammoniak. MORVEAU (*Scher. J.* 9, 370). VAUQUELIN (*J. polytechn.* 2, 174). Gegenwart von Manganhyperoxyd oder Manganoxydoxydul vergrößert die Menge von Untersalpetersäure und Stickoxyd, welche sich aus Luft und Ammoniak bei Glühhitze bilden. KUHLMANN. Auch über glühendes Eisenoxyd geleitetes Ammoniak liefert viel salpeters. Ammoniak. LIEBIG (*Mag. Pharm.* 33, 40).

d. Ein Gemenge von chlors. Kali mit schwefels. Ammoniak entwickelt beim Erhitzen alles Ammoniak als salpetrige Säure. Gemenge, welche Braunstein, Mennige, Bleihyperoxyd oder saures chroms. Kali, Vitriolöl und schwefels. Ammoniak halten, lassen beim Erhitzen Salpetersäure übergehen. KUHLMANN.

e. Wasserstoffhyperoxyd oxydirt wässriges Ammoniak zu salpetrigs. Ammoniak. So wirkt auch übermangans. Kali im Laufe einiger Stunden, schneller und unter Ausscheidung von Manganhyperoxyd beim Schütteln mit Platinmohr. SCHÖNBEIN (*J. pr. Chem.* 75, 99; *J. B.* 1858, 56). WÖHLER (*Ann. Pharm.* 136, 256). Ueberschüssiges Ammoniak bildet in der Kälte salpetrigsaures Kali, überschüssiges übermangansaures Kali bei Siedhitze salpetersaures Salz. CLOEZ u. GUIGNET. Die Oxydation erfolgt selbst bei Concentration des Ammoniakwassers sehr langsam, rascher bei Gegenwart von Ameisensäure. PÉAN DE SAINT-GILLES (*Ann. Chim. Phys.* [3] 55, 374; *J. B.* 1858, 584). Bei sehr verdünnter Ammoniaklösung scheint Uebermangansäure keine bemerkbare Menge Salpetersäure zu bilden. BOLLEY (*J. pr. Chem.* 103, 489). Leitet man ein Gemenge von Sauerstoff und Ammoniak bei 350 bis 550° über Bleisalze der Mangan-, Uebermangan- oder Dichromsäure, so werden salpetrigsaure und salpetersaure Salze oder freie Salpetersäure erzeugt; durch Ueberleiten von feuchter Luft bei Rothgluth kann alle Salpetersäure in Freiheit gesetzt und das angewandte Bleisalz regenerirt werden. TESSIÉ DU MOTAY (*Deutsche Ges. Ber.* 4, 891). — Alles vom Erdboden absorbirte oder aus stickstoffhaltigen organischen Substanzen gebildete Ammoniak wird von trockner Luft nur unmerklich, von feuchter sehr schnell zu salpetersaurem Salz oxydirt. W. KNOP (*Kreislauf des Stoffes*, Leipzig 1868, 1, 110). Dabei wirkt der Gehalt der Erde an Eisenoxyd; ammoniakhaltiges Wasser erzeugt mit eisenhaltigem Sande Eisenoxyd-Ammoniak, welches sich zu basisch-salpetrigs. Eisenoxyd an der Luft oxydirt. F. A. HAARSTICK (*Chem. Centr.* 1868, 927). — Die Angabe von COLLART DE MARTIGNY (*J. Chim. méd.* 3, 525), daß Kalkmilch, mit wenig Ammoniak in einer lufthaltenden verschlossenen Flasche 6 Wochen im Sommer hingestellt, salpeters. Salz erzeugt, bedarf der Aufklärung.

4. Aus stickstoffhaltenden organischen Verbindungen. a. Cyan mit Luft durch ein glühendes Glasrohr geleitet, welches Platinschwamm hält, bildet Untersalpetersäure und Kohlensäure. KUHLMANN. — b. Stickstoffhaltige organische Verbindungen, mit Kupferoxyd und Sauerstoff oder mit

chroms. Bleioxyd behufs der Elementaranalyse verbrannt, entwickeln einen Theil ihres Stickstoffs als Stickoxyd, den größeren, zuweilen allen, als Stickgas. — c. Bei der Oxydation vieler stickstoffhaltiger organischer Verbindungen durch wässriges übermangans. Kali wird salpeters. Kali gebildet. Hierher gehören Cyan, Cyanwasserstoff, Schwefelcyanverbindungen, Anilin, Chinin und Leim, außerdem die Nitroverbindungen. CLOEZ u. GUIGNET (*Compt. rend.* 47, 710; *J. B.* 1858, 171).

d. Stickstoffhaltige organische Körper, in Berührung mit Salzbasen und Wasser der Luft dargeboten, liefern salpetersaure Salze. Die Salzbasis kann auch Ammoniak sein, welches sich bei der Zersetzung der organischen Verbindung erzeugt; der Bildung des salpeters. Salzes geht nach KUHLMANN die des Ammoniaks, nach SCHÖNBEIN auch die eines salpetrigsauren Salzes voraus. Nach MILLON (*Compt. rend.* 59, 232; *J. B.* 1864, 158) erhält die organische Substanz erst mit ihrer Umwandlung in Humus die Fähigkeit, durch Uebertragung der chemischen Bewegung das Ammoniak zu oxydiren, vorher wirkt sie der Salpeterbildung nachtheilig. Auch die Salpeterlager Indiens und Chilis sind unter denselben Bedingungen wie die salpeters. Salze der Erdoberfläche in unserem Klima gebildet, in Ostindien zumeist oder ausschließlich aus dem Harnstoff des Urins. BOUSSINGAULT (*Compt. rend.* 59, 218; *J. B.* 1864, 159). W. J. PALMER (*Chem. Soc. J.* [2] 6, 318; *J. pr. Chem.* 105, 297). S. über Salpeterbildung ferner GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 34, 56), MILLON (*Compt. rend.* 51, 289 u. 548; *J. B.* 1864, 100), NÖLLNER (*J. pr. Chem.* 102, 459), Ed. SCHÆR (*Pharm. Viertelj.* 19, 190).

Darstellung. 1. Aus salpeters. Kali. Man destillirt aus einer Glasretorte 100 Th. Salpeter mit 97 Th. Vitriolöl, bis der Rückstand ruhig fließt. Der Retortenhals muß bis in den Bauch der abgekühlten, lose vorgelegten Vorlage reichen.

Man erhält etwas mehr als die berechnete Menge (62,3 Th. aus 100 Salpeter), nach HESS (*Pogg.* 53, 537), weil nur zu Anfang Salpetersäurehydrat ($K.O.NO^2 + H^2.O^2.SO^2 = K.O.SO^2.O.H + H.O.NO^2$), später wasserhaltige Säure übergeht, indem das halbgesättigte schwefels. Kali unter Wasserverlust zu pyroschwefels. Kali wird. $2K.O.SO^2.O.H = K^2.O^2.S^2O^5 + H^2O$. So erhielt BUCHHOLZ (*Taschenb.* 1819, 201) 65,6 Th., GEIGER (*N. Tr.* 3, 1, 456) 68,75 Th., R. PHILLIPS (*Kastn. Arch.* 13, 198) 65,9 Th., letzterer von 1,5035 spec. Gew. — Das Gemenge wird beim Erhitzen breiartig, entwickelt bei 120 bis 125° die Säure, deren spec. Gew. 1,522 bei 12°,5 beträgt. MITSCHERLICH (*Pogg.* 18, 152; *Berzel. J. B.* 11, 70). — Mehr als 1 At. Vitriolöl auf 1 At. Salpeter erleichtert die Entwicklung der Salpetersäure nicht, Verdünnung mit Wasser erschwert sie. Bei Anwendung von rauchendem Vitriolöl zerfällt ein Theil der Salpetersäure in Untersalpetersäure und Wasser. — Im Vitriolöl vorhandene arsenige Säure bleibt im Rückstande, ohne die Salpetersäure zu verunreinigen.

2. Aus salpeters. Natron. Man destillirt 100 Th. salpeters. Natron mit 58 Th. Vitriolöl, also 2 Atome Natronsalpeter mit 1 Atom Vitriolöl. Hier genügt 1 At. Vitriolöl, die Zersetzung erfolgt bei niedrigerer Temperatur und die erhaltene Säure ist blaßgelb. GRAHAM (*Lehrb.* 2, 69). Aber die Masse schäumt, falls man nicht fertige Salpetersäure mit in die Retorte gießt. — Bei Anwendung von gleichen At. Vitriolöl und Natronsalpeter wird durch Zusatz von 1/4 des Vitriolöls an Wasser das Uebersteigen und die Bildung von Untersalpetersäure vermieden. WITTSTEIN (*Repert.* 64, 289).

Die rohe Salpetersäure des Handels von 1,4 spec. Gew. wird durch Destillation von Natronsalpeter mit Schwefelsäure von 62° B. in gußeisernen Cylindern dargestellt und in Ballons von Steinzeug verdichtet. Man wendet, falls das rückbleibende Sulfat zur Sodafabrikation Verwerthung findet, mehr als 1 At. Schwefelsäure auf 2 At. Natronsalpeter an. Statt der Schwefelsäure empfehlen zur Zersetzung des Natronsalpeters: schwefelsaure Magnesia, RAMON DE LUNA (*Ann. Pharm.* 96, 104); Thonerdehydrat, WAGNER, H. M. BAKER, oder die aus Wasserglas abgeschiedene Kieselsäure, R. WAGNER (*Techn. J. B.* 11, 250), F. KUHLMANN jun., Manganchlorür, geringhaltigen Braunstein, verschiedene Chlormetalle und schwefelsaure Salze. KUHLMANN jun. (*Compt. rend.* 55, 246; *J. B.* 1862, 660). In allen diesen Fällen wird

eine salpetrige Salpetersäure erhalten, welche noch durch Wasser und Sauerstoff in Salpetersäure überzuführen ist. Verdünnte Salpetersäure gewinnt F. KUHLMANN (*Ann. Chim. Phys.* [3] 54, 386; *J. B.* 1858, 650) durch Zerlegung von salpeters. Baryt mit verdünnter Schwefelsäure ohne Destillation. Früher wandte man statt der Schwefelsäure calcinirten Eisenvitriol oder feuchten Thon an, wobei die meiste Säure als Untersalpetersäure überging, die, durch Wasser verdichtet, das *Scheidewasser* lieferte.

Die nach einer dieser Weisen dargestellte Salpetersäure hält salpetrige Säure oder Untersalpetersäure, überschüssiges Wasser (s. oben) und, falls man chlorkaliumhaltigen Salpeter anwandte, auch Chlor. Die käufliche Säure kann außerdem Schwefelsäure, Zersetzungsproducte organischer Substanzen, feuerbeständige Beimengungen, und falls sie aus jodhaltigem Chilisalpeter destillirt wurde, Jod als Jodsäure oder Chlorjod enthalten. Das Jod läßt sich in salpetriger Salpetersäure durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff direct erkennen, in farblose Säure taucht man eine Stange Zinn bis zur deutlichen Entwicklung rother Dämpfe und schüttelt hierauf mit Schwefelkohlenstoff. STEIN (*Polyt. Centr.* 1858, 145; *J. B.* 1858, 594).

Zur *Reinigung* destillirt man für sich oder mit etwas Salpeter bei gewechselter Vorlage, zuerst geht chlorhaltige, dann reine Säure über. BARESWIL (*J. Pharm.* [3] 7, 122; *Berzel. J. B.* 26, 71). Käufliche Säure befreit man in den Fabriken durch mäßiges Erhitzen vom größeren Theil des Chlors und der Untersalpetersäure (Bleichen der Salpetersäure). Fällt man, wie es früher vielfach geschah, vor dem Rectificiren das Chlor mit salpeters. Silber, so muß die Säure mäßig verdünnt sein und vom gefällten Chlorsilber klar abgegossen werden, da mit in die Retorte gelangendes Chlorsilber theilweis zersetzt wird. Siehe WACKENRODER (*Arch. Pharm.* [2] 41, 161; 50, 23; 71, 279), MOHR (*das.* 49, 25; 50, 19), WITTSTEIN (*Repert.* [3] 1, 44), OHLERT (*Arch. Pharm.* [2] 71, 264).

Um die chlorfreie Säure von Untersalpetersäure zu befreien, destillirt man wiederholt bei Lichtabschluß im Kohlensäurestrom, oder Säure von weniger als 1,48 spec. Gew. über $^1/_{100}$ saurem chroms. Kali. MILLON. PELOUZE digerirt mit Bleihyperoxyd, wobei concentrirte Säure kein Blei auflöst. — Um sie möglichst concentrirt zu erhalten, destillirt man mit dem gleichen Maß Vitriolöl und befreit das Destillat von Schwefelsäure und Untersalpetersäure durch Rectificiren, Erhitzen und Durchleiten von Kohlensäure, bis die Säure erkaltet ist. MILLON. PLAYFAIR u. WANKLYN entwässern durch wasserfreien Kupfervitriol. STAS wendet zum Rectificiren Gefäße aus unangreifbarem Glase, zuletzt Platingefäße an. Nur wenn sie bei Luftabschluß verdunstet wird, läßt die starke Säure keinen Rückstand, bei Luftzutritt zeigt sie das Verhalten der Salzsäure (I, 2, 383 oben).

Die stärkste Salpetersäure, welche so erhalten wird, hält, nachdem sie durch einen trocknen Luft- oder Kohlensäurestrom von Untersalpetersäure befreit ist, 99,47 bis 99,8 Proc. Salpetersäurehydrat. Wird durch diese Säure bei 15° ein trockner Luftstrom geleitet, bis sich $^3/_4$ der ganzen Menge verflüchtigt haben, so hält der Rückstand 98,77 Proc. Hydrat; also scheint sich das Monohydrat schon bei 15° zu zersetzen. Es zersetzt sich reichlicher beim Sieden, wobei sich die farblose Säure sehr dunkel färbt und ein gefärbtes Destillat übergehen läßt; nachdem $^3/_4$ übergegangen sind, hält der farblose Rückstand 95,8 Proc. Hydrat. ROSCOE.

Auch die älteren Versuche zeigen diese Zersetzbarkeit des Salpetersäurehydrats beim Sieden: 1. Eine Säure von 1,55 spec. Gew. läßt beim Destilliren zuerst eine Säure von 1,62 übergehen [also untersalpetersäurehaltig, KR.], dann von 1,53, der Rückstand zeigt 1,49. PROUST. — 2. Säure von 1,522, wie sie aus 100 Salpeter mit

96,8 Vitriolöl erhalten wird, giebt bei theilweisem Destilliren gelbrothe Dämpfe, ein Destillat von 1,54 und einen Rückstand von 1,521. Mitscherlich. — 3. Salpetersäure, welche durch warme Luft von Untersalpetersäure befreit und dadurch entfärbt ist, von 1,503 spec. Gew., 95,16 Proc. (nach Kolb's Tabelle 92 Proc.) Hydrat haltend, zeigt von 88 bis 121° steigendes Sieden und läßt bei letzterer Temperatur einen Rückstand mit 77,1 Proc. Hydrat. Das hierbei zwischen 88 und 93° erhaltene Destillat ist stark roth gefärbt und hält 99,12 Proc. Hydrat; entfärbt zeigt es 1,516 spec. Gew. bei 15°,5, 84°,4 bis 86°,7 Siedpunct und hält 98,63 Proc. [nach Kolb 96 Proc.] Hydrat. Nochmals destillirt, läßt es zu Anfang Säure übergehen, welche nach der Entfärbung 1,517 spec. Gew. bei 15°,5, 84°,4 Siedpunct zeigt und 98,87 Proc. [96,25 Proc., Kolb] Hydrat hält. Smith.

Säure von 1,3032, mit der vierfachen Menge Vitriolöl destillirt, giebt eine Säure von 1,499; diese wieder mit 4 Th. Vitriolöl destillirt, eine Säure von 1,51 bei 18° (94 Proc. Hydrat). Gay-Lussac. — Säure von 1,41, mit 2 Th. Vitriolöl destillirt, liefert Säure von 1,5254 (98 Proc. Hydrat). Tünnermann. — Mehrmaliges Destilliren mit Vitriolöl liefert eine Säure von 1,52 spec. Gew., bei 86 bis 88° siedend, aber durch die Wärme der Destillation wird ein Theil zersetzt. Pelouze (*Ann. Chim. Phys.* 77, 51; *Berzel. J. B.* 22, 53). — Säure von 1,486 spec. Gew. bei 15°,5, der Formel $H.O.NO^2, {}^1/_2H^2O$ entsprechend, zeigt keinen constanten Siedpunct. Smith.

Säure von weniger als 1,40 spec. Gew. läßt beim Destilliren eine schwächere Säure übergehen, bis der nun unverändert destillirbare Rückstand ein spec. Gew. von 1,42 Dalton, 1,415 Tünnermann (*Kastn. Arch.* 19, 344), 1,405 Millon, 1,40 Mitscherlich, 1,412 Smith, erhalten hat. Dieser Rückstand siedet bei 120° Dalton, 120 bis 121° Mitscherlich. Säure von 1,424 spec. Gew. bei 15°,5, der Formel $H.O.NO^2, 1^1/_2H^2O$ entsprechend, siedet unverändert bei 121°, gegen Ende bei 127°. Smith.

Unter gewöhnlichem Luftdruck wird durch hinreichend lange fortgesetztes Kochen von Salpetersäure jeder beliebigen, zwischen 70 und 65 Proc. liegenden Concentration endlich ein Rückstand von constanter Zusammensetzung erhalten, welcher 68 Proc. Hydrat hält, unter 0,735 M. Druck bei 120°,5 siedet und bei 15°,5 1,414 spec. Gew. zeigt. Wird die Destillation bei einem Druck von 0,070 M. vorgenommen, so hält der Rückstand 66,7 Proc. Hydrat und siedet unter diesem Druck bei 65 bis 70°; bei 0,150 M. Druck ist der Gehalt 67,6 Proc., bei 1,220 M. 68,6 Proc., also um 0,6 Proc. höher, als bei gewöhnlichem Luftdruck. — Beim Durchleiten von trockner Luft, bis $^1/_3$, $^1/_2$ oder $^3/_4$ der Säure verdampft sind, zeigt der Rückstand eine von der Temperatur abhängige, von Gehalt der angewandten Säure unabhängige Zusammensetzung und hält bei 13° 64, bei 60° 64,5, bei 100° 66,2 Proc. Salpetersäurehydrat. Roscoe.

Hiernach entspricht die Zusammensetzung der unverändert siedenden oder verdampfenden Säure nicht der eines Hydrats nach einfachen Atomverhältnissen, weder der des Hydrats $H.O.NO^2, 1^1/_2H^2O$ (Rechn. 69,96 Proc. $H.O.NO^2$), wie Graham (*Ann. Pharm.* 29, 12), Bineau (*Ann. Chim. Phys.* 68, 417) und Smith annehmen, noch der des Hydrats $H.O.NO^2, 2H^2O$ (Rechn. 63,59 $H.O.NO^2$). Auch Graham's Angabe (*Ann. Pharm.* 123, 93; *J. B.* 1861, 33), die Säure $H.O.NO^2, 1^1/_2H^2O$ zeige unter allen wässrigen Salpetersäuren die größte Verzögerung der Transpirationszeit, ist, die Richtigkeit von Kolb's Tabelle vorausgesetzt, nicht zutreffend. Denn Graham's Säure zeigte 1,3978 spec. Gew. bei 15° und hielt demnach nicht 69,96 Proc., wie Er annimmt, sondern nur 64,75 Proc. Hydrat, deshalb so viel weniger, weil die von Ihm als Ausgangspunct benutzte Salpetersäure (von 1,5046 spec. Gew. bei 15°) nicht 100, sondern 92,5 Proc. Hydrat enthielt. Doch beweist nach Wislicenus (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 972) die beim Vermischen von Salpetersäure mit Wasser eintretende Wärmeentwicklung, sowie der höhere Siedpunct der gewässerten Säure die Existenz von Hydraten. Und zwar sind Roscoe's Säuren Gemenge des nur bei 0° beständigen Hydrates $H.O.NO^2, 2H^2O$ (nach Wislicenus $H^5.O^5.N$) und des durch Dissociation bei höherer Temperatur aus diesem neben Was-

ser entstehenden H.O.NO²,H²O = H³.O³.NO. — Das Maximum der Contraction beim Vermischen mit Wasser tritt bei der Concentration H.O.NO²,3H²O ein. Kolb.

Specifisches Gewicht der wässrigen Sapetersäure bei 0° und 15°.
Nach J. Kolb (*Ann. Chim. Phys.* [4] 10, 140; *J. B.* 1866, 143).

100 Th. enthalten		Spec. Gew.		100 Th. enthalten		Spec. Gew.	
H.O.NO².	N²O⁵.	bei 0°.	bei 15°.	H.O.NO².	N²O⁵.	bei 0°.	bei 15°.
100,00	85,71	1,559	1,530	58,88	50,47	1,387	1,368
99,84	85,57	1,559	1,530	58,00	49,71	1,382	1,363
99,72	85,47	1,558	1,530	57,00	48,86	1,376	1,358
99,52	85,30	1,557	1,529	56,10	48,08	1,371	1,353
97,89	83,90	1,551	1,523	55,00	47,14	1,365	1,346
97,00	83,14	1,548	1,520	54,00	46,29	1,359	1,341
96,00	82,28	1,544	1,516	53,81	46,12	1,358	1,339
95,27	81,66	1,542	1,514	53,00	45,40	1,353	1,335
94,00	80,57	1,537	1,509	52,33	44,85	1,349	1,331
93,01	79,72	1,533	1,506	50,99	43,70	1,341	1,323
92,00	78,85	1,529	1,503	49,97	42,83	1,334	1,317
91,00	78,00	1,526	1,499	49,00	42,00	1,328	1,312
90,00	77,15	1,522	1,495	48,00	41,14	1,321	1,304
89,56	76,77	1,521	1,494	47,18	40,44	1,315	1,298
88,00	75,43	1,514	1,488	46,64	39,97	1,312	1,295
87,45	74,95	1,513	1,486	45,00	38,57	1,300	1,284
86,17	73,86	1,507	1,482	43,53	37,31	1,291	1,274
85,00	72,86	1,503	1,478	42,00	36,00	1,280	1,264
84,00	72,00	1,499	1,474	41,00	35,14	1,274	1,257
83,00	71,14	1,495	1,470	40,00	34,28	1,267	1,251
82,00	70,28	1,492	1,467	39,00	33,43	1,260	1,244
80,96	69,39	1,488	1,463	37,95	32,53	1,253	1,237
80,00	68,57	1,484	1,460	36,00	30,86	1,240	1,225
79,00	67,71	1,481	1,456	35,00	29,99	1,234	1,218
77,66	66,56	1,476	1,451	33,86	29,02	1,226	1,211
76,00	65,14	1,469	1,445	32,00	27,43	1,214	1,198
75,00	64,28	1,465	1,442	31,00	26,57	1,207	1,192
74,01	63,44	1,462	1,438	30,00	25,71	1,200	1,185
73,00	62,57	1,457	1,435	29,00	24,85	1,194	1,179
72,39	62,05	1,455	1,432	28,00	24,00	1,187	1,172
71,24	61,06	1,450	1,429	27,00	23,14	1,180	1,166
69,96	60,00	1,444	1,423	25,71	22,04	1,171	1,157
69,20	59,31	1,441	1,419	23,00	19,71	1,153	1,138
68,00	58,29	1,435	1,414	20,00	17,14	1,132	1,120
67,00	57,43	1,430	1,410	17,47	14,97	1,115	1,105
66,00	56,57	1,425	1,405	15,00	12,85	1,099	1,089
65,07	55,77	1,420	1,400	13,00	11,14	1,085	1,077
64,00	54,84	1,415	1,395	11,41	9,77	1,075	1,067
63,59	54,50	1,413	1,393	7,72	6,62	1,050	1,045
62,00	53,14	1,404	1,386	4,00	3,42	1,026	1,022
61,21	52,46	1,400	1,381	2,00	1,71	1,013	1,010
60,00	51,43	1,393	1,374	0,00	0,00	1,000	0,999
59,59	51,08	1,391	1,372				

Eine andere Tabelle Kolb's giebt den Gehalt für Beaumé's Aräometer bei 0° und 15° an. — Ure's Bestimmungen (*Schw.* 35, 446) stimmen ziemlich mit obiger Tabelle, weniger die von Kirwan u. Dalton (5. Aufl., I, 823). Richter's Tabelle (*Dessen Stöchiometrie* 3, 64). — Gehalt an Untersalpetersäure erhöht das spec. Gew., so zeigte obige Säure von 1,559 spec. Gew. bei 0°, als sie mit Untersalpetersäure beladen war, das spec. Gew. 1,57 bei 0°. Kolb. — Ueber die Ausdehnung wässriger Salpetersäure s. Kremers (*Pogg.* 114, 41; *J. B.* 1861, 61).

Eigenschaften. Das Salpetersäurehydrat ist eine wasserhelle, bei Gehalt an Untersalpetersäure gelbliche Flüssigkeit, nach KOLB von 1,559 spec. Gew. bei 0°. Der Siedpunct der Säure von 1,522 spec. Gew. liegt nach MITSCHERLICH bei 86°. Vergl. oben. — Dampfdichte des mit trockner Luft vermischten Salpetersäuregases bei 40°,5 = 2,373, bei 68°,5 = 2,258. PLAYFAIR u. WANKLYN (*Chem. Soc. J.* 15, 142; *J. B.* 1861, 22). S. auch Zers. 2. — Die conc. Säure raucht an der Luft und zieht fast so begierig wie Schwefelsäure Wasser an; Säure von 1,526 spec. Gew. erhitzt sich mit Schnee, Säure von 1,42 spec. Gew. bringt damit Kälte hervor, aber erhitzt sich noch mit Wasser. — Säure von 1,30 spec. Gew. gefriert schon bei —19°, DALTON; stärkere gefriert erst bei —54° zu einer butterartigen Masse. — Die wässrige Säure riecht schwach eigenthümlich, schmeckt sehr sauer, röthet Lackmus (auch beim Erwärmen, ohne es später zu bleichen, H. ROSE), wirkt sehr ätzend und zerstörend auf organische Stoffe und färbt die stickstoffhaltigen, wie Oberhaut und Nägel gelb (VII, 2203 u. 2209).

				Maß.	Dichte.
H	1	1,58	H-Gas	1	0,06910
N	14	22,28	N-Gas	1	0,97046
3 O	48	76,14	O-Gas	3	3,31689
$H.O.NO^2$	63	100,00	Säuredampf	2	4,35646
				1	2,17823

Zersetzungen. 1. Sehr starke Salpetersäure leitet den elektrischen Strom gut und entwickelt an der Anode Sauerstoff, während sie sich in der Nähe der Kathode gelb, dann roth färbt und endlich Stickoxyd entwickelt. Die mit gleichviel oder mehr Wasser verdünnte Säure entwickelt am negativen Pol um so mehr Wasserstoff, je stärker der Strom und je verdünnter die Säure. Die Menge des Sauerstoffs beträgt bei starker und schwacher Säure so viel wie im Voltameter und ebenso die Menge des Wasserstoffs, wenn die Säure höchstens 1,24 spec. Gew. zeigt. Also zersetzt der Strom direct nur das Wasser und der Wasserstoff entzieht bei nicht zu verdünnter Säure Sauerstoff, wodurch salpetrige Säure und Stickoxyd entstehen. FARADAY. Säure von der Zusammensetzung $2H.O.NO^2,3H^2O$ entwickelt bei der Elektrolyse am negativen Pol anfangs kein Gas, dann lebhaft reines Stickoxyd, welches später von steigenden Mengen Wasserstoff begleitet ist. Die Säure $H.O.NO^2, 7H^2O$ färbt sich am negativen Pol blau, entwickelt Wasserstoff mit etwas Stickstoff, hierauf Stickoxyd, welches zunimmt, den Wasserstoff verdrängt und dann selbst verschwindet, die negative Zelle hält dann salpetrigsaures Ammoniak. Dabei entwickelt sich am positiven Pol lebhaft Sauerstoff. Sehr verdünnte Säure entwickelt am negativen Pol Wasserstoff, oder bei etwas weniger Verdünnung Wasserstoff, etwas Stickstoff und Spuren Ammoniak. Dabei concentrirt sich die Säure am positiven Pol, bis sie die Zusammensetzung $2H.O.NO^2,3H^2O$ erreicht hat. E. BOURGOIN (*Compt. rend.* 70, 811; *Chem. Centr.* 1870, 289). Nach anderen Angaben BOURGOIN's wird auch Stickoxydul (*Bull. soc. chim.* [2] 12, 435), nach noch anderen (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 325) auch Hydroxylamin oder Aehnliches gebildet. S. auch A. BRESTER (*Zeitschr. Chem.* [2] 2, 680; *J. B.* 1866, 85).

2. Beim Destilliren s. oben. Auch bei der Zersetzung durch Erhitzen unter höherem Druck bleibt, indem sich das Rohr mit intensiv rothgelben Dämpfen füllt, eine fast farblose wasserhaltige Salpetersäure, welche beim

Oeffnen des heißen Rohrs verdampft und veranlaßt, daß in letzterem nur schwach gefärbter Dampf verdünnterer Säure zurückbleibt. Bei vollständiger Vergasung im geschlossenen Rohr sind die Zersetzungsgase nahe der Glühhitze noch rothbraun; die Dichte des Dampfes beträgt bei

86°	100°	130°	160°	190°	220°	250°	256°
2,05	2,02	1,92	1,79	1,59	1,42	1,29	1,25

und bleibt von hier bis zu 312° constant; sie ist also bei letzterer Temperatur die eines Gemenges von Untersalpetersäure, Wasser und Sauerstoff: $2H.O.NO^3 = 2NO^2 + H^2O + O$ (Rechn. = 1,20). Erhitzt man Salpetersäurehydrat bis zur theilweisen oder völligen Zersetzung im zugeschmolzenen Rohr mit Luft bis zur völligen Vergasung, so bleiben nach dem Erkalten über Wasser Untersalpetersäure und Sauerstoff theilweis unverbunden und zwar wächst die Menge des freibleibenden Sauerstoffs mit der beigemengten Luft und bis zu 300° auch mit der Zersetzungstemperatur, so daß bei 1200 Cubicc. Luft auf 1 Gr. Salpetersäurehydrat nach dem Erhitzen auf 130 bis 200° und dem Erkalten über Wasser über $^9/_{10}$ des Sauerstoffs unverbunden bleiben. Vergl. auch Bildung der Salpetersäure (I, 2, 453 u. 471). — Wasser mit 1 Proc. Salpetersäurehydrat färbt sich im Rohr bei 250° noch deutlich rothgelb, solches mit $^1/_2$ Proc. bei 265° schwach, dann bei höherer Temperatur nicht stärker. CARIUS (*Deutsche Ges. Ber.* 4, 828). — Durch eine weißglühende Porzellanröhre geleitet, zerfällt die Salpetersäure in Sauerstoff, Stickstoff und verdünntere Salpetersäure, glüht das Rohr nur schwach, so entstehen Sauerstoff und Untersalpetersäure. Dieselbe Zersetzung bewirkt das Sonnenlicht in einer Säure von wenigstens 1,4 spec. Gew., welche unter Entwicklung von Sauerstoff gelb wird, SCHEELE, oder in einer schwächeren nach Zusatz von Vitriolöl. GAY-LUSSAC. Auch in schwächerer Säure bilden sich am Licht kleine Mengen salpetriger Säure oder Untersalpetersäure. — Säure, welche beim Destilliren keine Untersalpetersäure mehr bildet, entwickelt, wenn sie mit Platinmohr erhitzt wird, rothe Dämpfe, um so mehr, je concentrirter sie ist; Salpetersäure von 1,35 spec. Gew. wird schon im Dunkeln bei 0° durch Platinmohr zersetzt. SCHÖNBEIN (*J. pr. Chem.* 75, 103).

3. Wasserstoff wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Salpetersäure; mit ihrem Dampf durch ein glühendes Rohr geleitet, bewirkt er heftige Verpuffung und Abscheidung von Stickgas. FOURCROY. S. auch die Zersetzungen der Nitrate durch Wasserstoff. — Mit Salpetersäuredampf beladener Wasserstoff über erwärmten Platinschwamm geleitet, bringt diesen zum Glühen und liefert Wasser und Ammoniak. KUHLMANN. — Wasserstoff im Entstehungszustande erzeugt aus Salpetersäure niedrigere Oxyde des Stickstoffs, oder bei Abscheidung alles Sauerstoffs Ammoniak. In einigen Fällen tritt Hydroxylamin auf. S. besonders Einwirkung der Metalle auf Salpetersäure.

4. Diamant oxydirt sich nicht in siedender Salpetersäure; rothglühende Kohle zeigt in der conc. Säure lebhafte Verbrennung. — Kohlenpulver zersetzt Salpetersäurehydrat selbst bei größter Kälte unter Entwicklung von kohlensäurefreier Untersalpetersäure. SCHÖNBEIN (*Pogg.* 73, 326; 100, 12; *J. B.* 1847 u. 1848, 333; 1857, 63). Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. oxydirt im zugeschmolzenen Rohr bei 200 bis 320°, wobei sie selbst weitgehende Zersetzung erleidet, die organischen Verbindungen zu Kohlensäure und Wasser, auch die vollständig, welche Schwefel, Jod, Brom oder Chlor halten; sie oxydirt Graphit bei 250 bis 260° langsam, bei 300 bis 330° in 1 bis 2 Stunden. CARIUS (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 697). Kohlenoxyd, durch kalte oder kochende Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. geleitet, wirkt nicht reducirend.

K. Stammer (*Pogg.* 82, 135; *J. B.* 1851, 307). — 5. Mit Bor zersetzt sich die schwach erwärmte Salpetersäure in Borsäure, Stickoxyd und Stickstoff. Gay-Lussac u. Thénard.

6. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. löst bei gelindem Erwärmen den Phosphor unter Entwicklung von Wärme, Stickoxyd und etwas Stickstoff [nach Wittstock (*Berl. Jahrb.* 33, 2, 142), nicht nach Gmelin, auch von Stickoxydul] zu phosphoriger Säure und Phosphorsäure (I, 2, 124); beim Abdampfen der Lösung wird die phosphorige Säure durch die noch übrige Salpetersäure unter Stickoxydentwicklung vollends in Phosphorsäure verwandelt. Nach Personne (*Bull. soc. chim.* [2] 1, 163), nicht nach L. A. Buchner bildet sich auch Ammoniak. Conc. Salpetersäure geräth bei gewöhnlicher Temperatur mit Phosphor in immer heftigeres Aufwallen, bis die Hitze so weit gestiegen ist, daß der Phosphor in den Salpetersäuredämpfen glänzend verbrennt. Auch die stärkste Säure löst anfangs einen Theil des Phosphors zu phosphoriger Säure. Schönbein. Mit conc. Salpetersäure befeuchtetes Papier, mit plattgedrücktem Phosphor geschlagen, bewirkt Knall. Brugnatelli. Das Phosphoroxyd (vergl. I, 2, 107) oxydirt sich in verdünnter Salpetersäure schneller, als der Phosphor; durch conc. wird es nach Pelouze entzündet. — Phosphorwasserstoffgas wird durch conc. Salpetersäure mit Heftigkeit zersetzt. Graham. Hält man einen mit heißer rauchender Salpetersäure befeuchteten Glasstab über die Wasserfläche, aus der sich Phosphorwasserstoff entwickelt, so entzündet sich jede Gasblase; warme rauchende Salpetersäure, in einen mit nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgase gefüllten Cylinder getropft, bewirkt heftige Verpuffung. A. W. Hofmann (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 660).

7. Der Schwefel wird durch Salpetersäure um so leichter in Schwefelsäure verwandelt, je feiner er vertheilt und je stärker die Säure ist. Feinvertheilter Schwefel, wie er bei Zersetzung von Schwefelmetallen durch Salpetersäure sich ausscheidet, oxydirt sich leicht und vollständig beim Verdunsten mit Salpetersäure von 86° Siedpunct im Wasserbade, in kochender Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. schmilzt er zu schwieriger oxydirbaren Tropfen. Bunsen (*Ann. Pharm.* 106, 3).

Salpetersäure wird durch schweflige Säure schwieriger als salpetrige Säure reducirt, außer bei Gegenwart von Schwefelsäure. Kocht man 1 Maß Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. mit 5 Maß wässriger schwefliger Säure, so entwickeln sich Stickoxydul und Stickoxyd, bei weniger Wasser bildet sich vor dem Kochen plötzlich viel Stickoxyd. Ein Gemisch von Salpetersäure mit Schwefelsäure zerlegt die schweflige Säure je nach der Concentration der Schwefelsäure in verschiedener Weise:

a. Einleiten von schwefliger Säure in ein Gemisch von Vitriolöl mit 10 Proc. starker Salpetersäure und 24-stündiges Stehen der gesättigten Mischung erzeugt Absatz von Bleikammerkrystallen. Wird derselbe gelöst und nochmals schweflige Säure eingeleitet, so färbt sich die dicht verschlossene Flasche beim Stehen dunkelviolett und behält diese Farbe unter einer Atmosphäre von schwefliger Säure. Diese Flüssigkeit hält neben einander schweflige Säure, welche an der Luft oder im Vacuum entweicht, und salpetrige Säure.

b. Gemenge von Salpetersäure und verdünnter Schwefelsäure werden bei mindestens 1,34 spec. Gew. der Schwefelsäure durch schweflige Säure unter Bildung von Stickoxyd leicht zerlegt. Hat die Schwefelsäure 1,396 spec. Gew. und sind 30 Ccm. derselben mit 5 bis 6 Ccm. Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. vermischt, so färbt schweflige Säure schon in der Kälte die Mischung tief grün, bewirkt Aufschäumen, Entwicklung von

Stickoxyd und zersetzt alle Salpetersäure. Bei größerer Concentration der Schwefelsäure (1,44 bis 1,496 spec. Gew.) werden die Mischungen nach einigem Einleiten blau, bei 1,53 spec. Gew. der Schwefelsäure grasgrün bis gelbgrün, bei 1,63 gelb und hierauf farblos. Also wird verdünnte Salpetersäure, welche schweflige Säure sonst nicht angreifen würde, zersetzt, falls sie in Schwefelsäure gelöst ist. Diese Verhältnisse sind im Bleikammerproceß maßgebend. R. WEBER. — Tropft man flüssige schweflige Säure in Salpetersäurehydrat, so bilden sich rothe Dämpfe und Bleikammerkrystalle, die bei Ueberschuß von schwefliger Säure wieder verschwinden, so daß wenig violette Masse, endlich wenig gefärbte Schwefelsäure bleibt. SESTINI (*Bull. soc. chim.* [2] 10, 226; *J. B.* 1868, 152).

Salpetersäure, ganz frei von Untersalpetersäure, zersetzt das Schwefelwasserstoffwasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht. A. VOGEL. MILLON. Auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff wird reine Salpetersäure von 1,18 spec. Gew. nicht zersetzt, hält sie aber eine kleine Menge Untersalpetersäure, nur so viel, wie sich beim Stehen an der Luft bei 25° bildet, so wird nicht allein diese, sondern alle Salpetersäure unter Bildung von Schwefel, Schwefelsäure, Ammoniak, Stickoxyd und Stickstoff zersetzt. KEMPER (*Ann. Pharm.* 102, 342; *J. B.* 1857, 130). S. auch JOHNSTON (*N. Ed. J. of Sc.* 6, 65; *Pogg.* 24, 354), LECONTE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 21, 180; *J. B.* 1847 u. 1848, 386). Gießt man in ein mit Schwefelwasserstoffgas gefülltes Gefäß Salpetersäure, so schlägt nach einigen Augenblicken mit schwachem Laut eine blaue Flamme aus der Oeffnung unter Bildung rother Dämpfe, Oxydation des Wasserstoffs und eines Theils des Schwefels und Absatz des anderen Theils. Zersetzung durch Schwefelkohlenstoff (I, 2, 227). — Selen wird durch erwärmte Salpetersäure in selenige Säure (I, 2, 263) verwandelt, BERZELIUS; Selenwasserstoff wird durch rauchende Salpetersäure unter Feuererscheinung zersetzt. A. W. HOFMANN.

8. Jod, mit sehr concentrirter Salpetersäure erwärmt, bildet Jodsäure (I, 2, 293) und Untersalpetersäure; Jodwasserstoff zerfällt in Wasser, Jod und Stickoxyd; rauchende Salpetersäure, welche man in einen mit Jodwasserstoffgas gefüllten Cylinder tropft, zerfällt mit rother Flamme und Auftreten von Joddampf. A. W. HOFMANN. Zersetzung durch Brom siehe Stickstoff und Brom, durch Phosphorchlorid (I, 2, 396), durch Salzsäure siehe Salpetersalzsäure. Bromwasserstoffsäuregas zersetzt die concentrirte Salpetersäure bei 0° und darunter, Brom, Untersalpetersäure und Wasser bildend, aber Verdünnen mit viel Wasser stellt die ursprünglichen Verbindungen wieder her. SCHÖNBEIN. Die Jod- und Bromalkalimetalle, Jodbarium, Jodblei und Kupferjodür werden durch Salpetersäure in salpeters. Salze verwandelt. SCHLESINGER.

9. Salpetersäure zersetzt viele Chlormetalle unter Entwicklung von chlorhaltigen Zersetzungsproducten und Bildung von salpetersauren Salzen (wohl so: $3MCl + 2H.O.NO^5 = 2M.O.NO^5 + NO.Cl + 2Cl + H^2O$); im Ueberschuß zu wässrigen Chlormetallen hinzugefügt, fällt sie aus denselben häufig salpeters. Salze (Ba, Sr, Cd). Die vollständige Umwandlung in Chlormetall erfolgt beim Chlorkalium und Chlornatrium leicht beim Erwärmen mit 6 bis 7 Th. Salpetersäure. L. SMITH (*Sill. Am. J.* [2] 16, 373; *J. B.* 1853, 662). Dazu sind, falls man anfangs auf 40 bis 50°, zuletzt bis nahe zum Kochen erhitzt, auf 1 Th. Chlorkalium 3, 1 Th. Chlornatrium 4, 1 Th. Chlorlithium $5\frac{1}{2}$ Th. Salpetersäurehydrat nöthig. STAS. — Salmiak entwickelt beim Erwärmen mit Salpetersäure Stickoxydul, zugleich wenig Chlor und Stickgas, mit conc. Salpetersäure auch salpetrige

Säure. L. SMITH (*Sill. Am. J.* [2] 15, 240; *J. B.* 1853, 333). Arsenchlorür wird zu Arsensäure, die Chlorverbindungen von Cer, Lanthan, Didym, Kadmium, sowie Eisen-, Gold- und Platinchlorid werden nur schwierig und unvollständig zersetzt. H. WURTZ (*Sill. Am. J.* [2] 25, 371; 26, 188; *J. pr. Chem.* 76, 31 u. 36; *J. B.* 1858, 604). Die folgenden Chlormetalle: Antimonchlorür, Wismuthchlorid, Chlorzink, Kupferchlorür und -Chlorid werden nach SCHLESINGER (*Repert.* [2] 35, 74; *Berz. J. B.* 25, 225) zersetzt, nach WURTZ nur schwierig und unvollständig; dabei bleibt Antimonchlorür als Antimonsäure zurück. Zinnchlorür geht zunächst in Zinnchlorid und salpeters. Oxyd, dann in Metazinnsäure über, SCHLESINGER; zugleich mit Salzsäure und Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 170° erhitzt, wird es unter Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak zu Zinnchlorid. E. PUGH (*Chem. Soc. Qu. J.* 12, 35; *J. B.* 1859, 672). Chlorblei wird von kochender Salpetersäure von 1,3 zersetzt; diese Säure wirkt nicht auf Quecksilberchlorür, aber Salpetersäure von 1,46 entwickelt beim Erhitzen Stickoxyd und bildet Quecksilberchlorid und salpeters. Oxyd. Quecksilberchlorid und Chlorsilber werden nicht angegriffen. SCHLESINGER. H. WURTZ. Nach J. PIERRE (*Compt. rend.* 73, 1090; *Chem. Centr.* 1871, 759) zersetzt kochende Salpetersäure pulverförmiges Chlorsilber, so daß nach dem Abdestilliren der Säure salpeters. Silber krystallisirt. S. auch I, 2, 474. — Luteokobaltchlorid wird durch Abdampfen mit starker Salpetersäure völlig in Nitrat verwandelt. F. ROSE.

10. Die Salpetersäure absorbirt das Stickoxydgas um so reichlicher, je concentrirter und kälter sie ist und wird dabei zu Untersalpetersäure und salpetriger Säure reducirt, womit zu Anfang eine gelbe, dann eine grüne und endlich eine blaue Färbung verbunden ist. — Starke Salpetersäure wird gelb, dann orange olivengrün, hellgrün und endlich grünblau, dabei nimmt ihr Volum und ihre Flüchtigkeit beträchtlich zu. PRIESTLEY (*Experim. and Observat.* 3, 121). Säure von 1,115 spec. Gew. absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur wenig und färbt sich nicht, Säure von 1,32 spec. Gew. wird grün, solche von 1,41 orange, von 1,5 dunkelrothgelb, letztere Säure entwickelt jetzt beim Erhitzen am meisten Untersalpetersäure. THÉNARD. Mit der Kältemischung umgebene Säure bildet beim Durchleiten von Stickoxyd, wenn sie mehr als 2 At. Wasser ($H.O.NO^5,2H^2O$) hält, eine blaue Flüssigkeit, aus der sich salpetrige Säure abdestilliren läßt; bei weniger Wasser eine gelbe Flüssigkeit, Untersalpetersäure haltend. FRITZSCHE.

11. Salpetersäure oxydirt bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Siedhitze die Metalle mit Ausnahme des Siliciums, Tantals, Titans, Platins, Rhodiums, Iridiums, und unter gewöhnlichen Umständen des Goldes; dabei bilden sich, falls die Säure nicht zu concentrirt ist, Lösungen salpeters. Metalloxyde; Wolfram, Tellur, Zinn und Arsen bilden keine salpetersauren Salze, Antimon bleibt als salpeters. Antimonoxyd ungelöst. — Es entwickeln sich Untersalpetersäure, Stickoxyd, Stickoxydul oder Stickgas; Zinn, und nach KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 27, 27) Zink, Kadmium und Eisen erzeugen auch Ammoniak, Zinn auch Hydroxylamin. — Natrium bewirkt in Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. Entwicklung von Wasserstoff, der sich an der Luft entzündet, bei Salpetersäure von 1,056 spec. Gew. entzündet er sich nicht mehr. BLOXAM (*Chem. News* 20, 11; *J. B.* 1869, 253).

Die bei der Auflösung der Metalle freiwerdende Wärme beschleunigt den anfangs langsameren Proceß und steigert sich bisweilen bis zur Feuererscheinung. — Conc. Salpetersäure, auf erhitzte Eisenfeile oder auf schmelzendes Wismuth, Zink oder Zinn gegossen, bewirkt Feuererscheinung. PROUST.

Salpetersäuredampf über glühende Metalle geleitet, liefert Metalloxyd, Stickgas und Wasser oder, falls die Metalle das Wasser zersetzen, auch Wasserstoff.

Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. entwickelt mit Zink Stickoxydul, dem sich in dem Maße, wie die Erhitzung zunimmt, Stickoxyd in steigender Menge beimengt. PLEISCHL. Wasserstoff wird nicht entwickelt, welches auch die Temperatur und Concentration sein mag, die Menge des erzeugten Ammoniaks ist unabhängig von der

Concentration der Säure. Läßt man auf Zink Salpetersäure einwirken, die im Liter 2 bis 20 Gr. wasserfreie Säure hält, so nimmt die Menge des entwickelten Stickstoffs mit zunehmender Concentration ab und verschwindet bei 20 Gr. ganz, die Säuren mit 2 und 4 Gr. wasserfreier Säure entwickeln kein Stickoxydul, dagegen die stärkeren, Stickoxyd wird nicht entwickelt (außer nach *einer* Angabe DEVILLE's beim Kochen), salpetrige Säure wird in schwankender, nicht mit der Concentration steigender Menge erzeugt. H. ST.-CLAIRE DEVILLE (*Compt. rend.* 70, 20 und 550; *Chem. Centr.* 1870, 149, 225 und 532).

Salpeter in ein Gemenge von Zink und verdünnter Schwefelsäure geworfen, macht die Wasserstoffentwicklung aufhören und wird zu Ammoniak. Bei Concentration entweicht viel Stickoxyd. Salzsäure wirkt wie Schwefelsäure, aber schneller. KUHLMANN. — Ein Gemenge von Zink mit mäßig verdünnter Salpetersäure, welches Stickoxyd entwickelt, liefert nach Zusatz verdünnter Schwefelsäure bei lebhafterer Gasentwicklung hauptsächlich Stickoxydul. H. SCHIFF (*Ann. Pharm.* 118, 84; *J. B.* 1861, 152). — Halten auf Zink einwirkende Lösungen im Liter von 45 bis 24 Gr. abnehmende Mengen wasserfreier Schwefelsäure und zugleich von 0,5 bis 21 Gr. zunehmende Mengen Salpetersäure, so werden bei jeder dieser Mischungen Ammoniak, Stickgas, Stickoxydul und salpetrige Säure gebildet, die Menge des anfangs entwickelten Wasserstoffs wird bei 38 SO^3 auf $6N^2O^5$ und mehr Salpetersäure sehr klein und verschwindet dann ganz. Aehnlich bei Mischungen von Salpetersäure und Salzsäure, die aber bei größerem Salpetersäuregehalt auch Stickoxyd entwickeln. DEVILLE. Vergl. die Zahlenbelege (*Compt. rend.* 70, 550; *Chem. Centr.* 1870, 532).

Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt sich die Salpetersäure mit Zinn unter heftiger Erhitzung in Zinnoxyd, Stickoxyd, Stickoxydul, Stickgas und Ammoniak; bringt man 1 Th. Zinn in 16 Th. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., so entwickelt sich, weil hier die Temperatur wegen des großen Säureüberschusses nicht über 33° steigt, reines Stickoxydul, doch nicht viel; bei kleinerem Verhältniß von Säure, wobei die Erhitzung bis zu 44° geht, ist demselben Stickoxyd beigemengt.

Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. mit der dreifachen Wassermenge verdünnt (also etwa 7 Proc. N^2O^5 haltend) wirkt auf Eisen in der Kälte nicht ein, bei zweifacher Verdünnung (gegen 9 Proc.) entwickelt sie anfangs Stickoxydul mit wenig Stickoxyd, am Ende nur letzteres. PLEISCHL. — Kupfer entwickelt mit Salpetersäure von 1,217 spec. Gew. bei —10° Stickoxydul mit wenig Stickoxyd, MILLON; bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt es mit verdünnter Salpetersäure reines Stickoxyd, bei steigender Temperatur oder concentrirterer Säure ist Stickstoff beigemengt. — Antimon, Wismuth, Blei, Quecksilber und Silber liefern Stickoxyd und bei heißerer oder stärkerer Säure zugleich Stickgas.

Einige Metalle, wie Eisen, Zinn, Kupfer und Silber bleiben in conc. Salpetersäure unverändert und ersteres Metall verliert durch Berührung mit der Salpetersäure auch die Eigenschaft, Kupfer und Silber aus ihren Lösungen metallisch zu fällen. Diese Erscheinung, der *passive Zustand* der Metalle, ist mit einer Veränderung ihres elektrischen Verhaltens verbunden, doch scheint auch der Umstand, daß sich an der Oberfläche der Metalle ein Ueberzug von salpeters. Salz bildet, welcher in der conc. Säure unlöslich die weitere Einwirkung der Säure hindert, mit von Einfluß zu sein. Siehe Abth. 1 dieses Bandes, die das Eisen betreffenden Verhältnisse III, 366 unten.

Salpetersäure oxydirt vorzüglich dann die Metalle, wenn sie salpetrige Säure beigemischt enthält. Diese bildet zuerst unter Ausscheidung von Stickoxyd ein salpetrigs. Salz, welches im Entstehen durch die Salpetersäure in salpeters. Salz verwandelt wird. Die hierbei ausgeschiedene salpetrige Säure, sowie diejenige, welche aus der Salpetersäure durch Einwirkung des Stickoxyds erzeugt wird, zersetzt sich mit neuen Mengen Metall, so daß sich der Proceß stetig wiederholt und die Menge der salpetrigen Säure sich vermehrt. Salpetersäure, welche von salpetriger Säure frei ist und a. auf 1 At. Anhydrid 1 oder 2 At. Wasser, oder b. auf 1 At. Anhydrid 4 oder $4^1/_2$ At. Wasser hält, zeigt folgendes Verhalten. a wirkt bei —18° nicht auf *Zink*, welches sich mit einer gelbweißen Schicht bedeckt, in b bleibt Zink bei —18° metallglänzend, beide Säuren wirken außerhalb der Kältemischung. Noch schwächere Säure wirkt auch bei —18°. — Polirte *Eisenkugeln* bedecken sich in a mit einer bald

schwarzen, bald blauen oder blauen und gelben Schicht von Eisenoxydoxydul, wie es beim Anlaufen des Eisens entsteht, und sind jetzt auch von schwächerer Säure nicht angreifbar, außer beim Erwärmen. Noch schwächere Säure löst Eisen langsam mit grüner Farbe (durch Stickoxyd, welches von salpeters. Eisenoxydul aufgenommen wird). — Salpetersäure, welche von salpetriger Säure frei ist, greift Antimon bei +20° bei keiner Concentration an; nur die stärkste Säure wirkt wenig, ohne Aufbrausen. — *Wismuth* bleibt bei +20° in a metallglänzend, es wird in b heftig angegriffen, hält sich dagegen in Säure von 1,108 spec. Gew.; hier leitet Erwärmen oder Durchleiten von Stickoxyd die Wirkung ein, welche aber beim Abkühlen oder bei Zusatz von Eisenvitriol wieder aufhört. — *Zinn* verhält sich dem Wismuth ähnlich. — Säure von 1,07 spec. Gew., frei von salpetriger Säure, greift bei +20° das *Kupfer* nicht an, sobald man Stickoxyd einleitet oder salpetrigs. Kali eintropft, erfolgt die Lösung; Eisenvitriol, welcher das Stickoxyd bindet, macht die Einwirkung sogleich aufhören. Sauerstoff, Kohlensäure, Stickoxydul, kohlens. Salze und Chlorkalk leiten die Wirkung der Säure von 1,07 spec. Gew. nicht ein. Säure von 1,552 spec. Gew. greift das Kupfer bei +20° nicht an, außer daß sich das Metall mit einer bläulichen Kruste bedeckt, welche sich in Wasser, nicht aber in der starken Säure löst. Die Säuren a und b wirken bei +20° heftig, bei —18° wirken beide nicht, in b bleibt das Kupfer metallglänzend und bedeckt sich erst beim Herausziehen mit der Kruste. Salpetersäure von 1,217 spec. Gew. fängt schon bei —10° auf das Kupfer zu wirken an, Säure von 1,108 bei —2°. — *Quecksilber* wird von der concentrirtesten Säure selbst in der Kältemischung völlig, nur weit langsamer als bei 20° oxydirt, wiewohl sich ein unlösliches Product bildet, wohl wegen Beweglichkeit des Quecksilbers; in verdünnter reiner Säure hält es sich, außer beim Erwärmen oder Zusatz von salpetrigs. Kali. — *Silber* bedeckt sich in stärkerer reiner Säure mit einer bald weißen, bald grauen Rinde, welche die weitere Wirkung hindert, in b löst es sich nur beim Erwärmen oder bei Zusatz von salpetrigs. Kali. Millon. Einwirkung des chlors. Kalis auf das Gemisch von Salpetersäure und Metallen (I, 2, 372). — Zinn und Kadmium, welche mit Platin umwickelt sind, werden durch Salpetersäure von 1,42 und 1,47 spec. Gew. nicht verändert. Bei Verdünnung tritt die Wirkung ein. Schönn (*Anal. Zeitschr.* 10, 291).

12. Die niedrigeren Oxyde vieler Metalle und ihre Salze werden durch Salpetersäure bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur oxydirt, namentlich Eisenoxydul, Zinnoxydul, Quecksilber- und Kupferoxydul und ihre Salze; Manganoxydulsalze werden auch beim Kochen nicht oxydirt. Ist das Metallsalz, z. B. Eisenvitriol, im Ueberschuß und zugleich freie Schwefelsäure vorhanden, so entwickelt sich alle Salpetersäure als Stickoxyd; bei Abwesenheit freier Schwefelsäure wird $^1/_3$ des Eisens in salpeters. Eisenoxyd verwandelt. $6FeO^2.SO^2 + 8H.O.NO^2 = 2Fe^2.O^6.(SO^2)^3 + Fe^2.O^6.(NO^2)^6 + 2NO + 4H^2O$.

13. Mit Stücken arseniger Säure entwickelt Salpetersäure von 1,38 spec. Gew. beim Erwärmen Untersalpetersäure. Nylander. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. entwickelt anfangs Untersalpetersäure, dann, indem sie verdünnter wird, Stickoxyd. Bunge (*Zeitschr. Chem.* [2] 4, 648; *J. B.* 1868, 177). Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. erzeugt reine Untersalpetersäure, doch überzieht sich in ihr die arsenige Säure rasch mit einer Schicht Arsensäure, welche die weitere Einwirkung schwächt; Salpetersäure von 1,38 bis 1,40 spec. Gew. liefert ein dunkelgrünes Gemenge von salpetriger Säure und Untersalpetersäure. Hasenbach. Aus diesem Gemenge ist, je nachdem man Sauerstoff einleitet oder mit Wasser zersetzt, Untersalpetersäure oder salpetrige Säure zu gewinnen. Vergl. I, 2, 457 u. 463. Bei Gegenwart von Salzsäure sind zur Oxydation von 1 At. As^2O^3 2 At. Salpetersäure erforderlich. J. Stein (*J. B.* 1851, 627).

14. Die meisten organischen Verbindungen erhitzen sich heftig mit conc. Salpetersäure, oft bis zum Entzünden, so die Oele und Weingeist. Die Salpetersäure wird hierbei in Salpetergas, auch oft in Stickgas ver-

wandelt. Beim Eintragen in überschüssige conc. Salpetersäure werden viele organische Verbindungen, besonders der Klasse der aromatischen angehörige, unter Wasserbildung in Nitroverbindungen verwandelt. $H.O.C^7H^5O$ (Benzoesäure) + $H.O.NO^2$ = $H.O.C^7H^4(NO^2)O^2$ (Nitrobenzoesäure) + H^2O.

Salpetersaure Salze oder *Nitrate*. *Salpeter* im allgemeinen Sinne. — Die Salpetersäure ist einbasisch, sie bildet vornehmlich neutrale Salze, $M.O.NO^2$, daneben auch basische, aber keine sauren Salze. Man erhält die salpeters. Salze aus den Metallen, Oxyden oder kohlens. Salzen durch Auflösen in der Säure. Conc. Salpetersäure zersetzt das wasserfreie kohlens. Natron und kohlens. Bleioxyd nicht, kohlens. Baryt und Kalk auch nicht beim Kochen; wohl deshalb, weil die salpeters. Salze dieser Basen in starker Salpetersäure unlöslich sind und das erzeugte Salz das übrige als Kruste schützt. Dagegen zersetzt die conc. Säure das kohlens. Kali leicht, weil das salpeters. Kali sich leicht in ihr löst. Braconnot. Mit Weingeist gemischte Salpetersäure zersetzt kohlens. Kali nicht, kohlens. Natron, Baryt und Magnesia langsam, kohlens. Strontian oder Kalk rasch, Pelouze (*Ann. Chim. Phys.* 50, 434; *Pogg.* 26, 343), weil salpeters. Strontian und Kalk in Weingeist leicht löslich sind, während salpeters. Kali aus seiner salpeters. Lösung durch Weingeist gefällt wird. Selbst auf Kalihydrat wirkt mit viel Aether gemischte Salpetersäure nur beim Erhitzen oder Schütteln ein. Braconnot (*Ann. Chim. Phys.* 52, 286; *Pogg.* 29, 173; *Berzel. J. B.* 14, 108). Bildung von Nitraten aus Chlormetallen I, 2, 480. — Die salpeters. Salze haben meist einen kühlenden Geschmack.

In der Glühhitze werden alle salpeters. Salze zersetzt. Dabei entwickeln einige anfangs ziemlich reinen Sauerstoff und werden zu salpetrigs. Salzen, dann Sauerstoff und Stickstoff (Kali); andere, welche leichter zerlegbar sind, entwickeln Sauerstoff und Untersalpetersäure (Bleioxyd), noch andere, wasserhaltige, entwickeln Salpetersäure (Thonerde). Die Basis bleibt beim salpeters. Blei als Oxyd, beim Manganoxydulsalz als Hyperoxyd, beim Silbersalz als Metall zurück. Salpeters. Ammoniak zerfällt meist zu Stickoxydul und Wasser. — Brennbare, nicht metallische und metallische Körper zersetzen die salpeters. Salze gewöhnlich erst in der Glühhitze unter lebhafter, oft mit Explosion verbundener Feuererscheinung, wobei sich der Stickstoff als Gas entwickelt. Eine hierbei erzeugte Säure vereinigt sich oft, wenigstens zum Theil, mit der Basis des salpeters. Salzes.

Wasserstoff bildet beim Ueberleiten über schmelzenden Salpeter Wasser und salpetrigs. Kali; beim Einleiten in das geschmolzene Salz entzündet sich jede austretende Blase mit Knall und violettem Licht. Schwarz (*Dingl.* 191, 397; *Chem. Centr.* 1869, 655). Auch bei längerer Berührung mit wässrigem Salpeter wird etwas salpetrigs. Salz gebildet. Schönbein (*J. pr. Chem.* 84, 207). — Wasserstoff im Entstehungszustande reducirt die wässrigen salpeters. Salze zunächst zu salpetrigs. Salzen dann zu Ammoniak. Siehe Bildung 6. der salpetrigen Säure (I, 2, 456); Einwirkung von Wasserstoff auf salpetrigs. Salze (I, 2, 460); über die Bildung von Ammoniak und Hydroxylamin bei diesen.

Kohle wird durch salpeters. Kali schon wenig über dem Schmelzpunct des Salpeters ohne Feuererscheinung zu Kohlensäure oxydirt, wobei Stickstoff, Stickoxyd und salpetrige Säure auftreten; es bleibt je nach den angewandten Mengen und nach der Temperatur salpetrigs. oder kohlens. Kali; Ueberschuß von Salpeter bildet nur salpetrigs. Salz. A. Vogel jun. (*N. Jahrb. Pharm.* 4, 1; *J. B.* 1855, 334). Kohlenoxyd reducirt bei Glühhitze salpeters. Kali (und salpeters. Baryt) unter Bildung von Kali und kohlens. Kali. Stammer (*Pogg.* 82, 135; *J. B.* 1851, 307). Es wirkt nach Vogel nicht auf

schmelzenden Salpeter. — Bildung von Cyankalium beim Verpuffen von Salpeter mit essigs. Kali (*Suppl.* 48). Cyankalium verpufft damit sehr heftig. — Phosphor verpufft mit einigen salpeters. Salzen schon durch Schlag. Er zersetzt wässriges salpeters. Kupferoxyd und Bleioxyd beim Kochen, nicht wässrigen salpeters. Baryt. SLATER (*Chem. Gaz.* 1853, 329; *J. B.* 1853, 322). Schwefelwasserstoff, durch die Lösung einiger salpeters. Salze, wie des Barytsalzes geleitet, bildet besonders beim Erwärmen Schwefel, Schwefelsäure und Ammoniak. JOHNSTON. Zersetzung durch Schwefelkohlenstoff (I, 2, 227). Schwefelnatrium erzeugt je nach der Temperatur salpetrigs. Salz, Ammoniak oder Stickgas. Werden Sodamutterlaugen, welche Schwefelnatrium halten, mit salpeters. Natron auf 138 bis 143° erhitzt, so zersetzen sie sich ruhig unter Bildung von salpetrigs. und schwefels. Salz; bei 154° wird nach der Gleichung $Na^2S + Na.O.NO^2 + 2H^2O = Na^2.O^2.SO^2 + Na.O.H + H^3N$ viel Ammoniak entwickelt, weit über 154° entweicht Stickgas. $5Na^2S + 8Na.O.NO^2 + 4H^2O = 5Na^2.O^2.SO^2 + 8Na.O.H + 8N$. PH. PAULI (*Phil. Mag.* [4] 23, 248; *J. B.* 1862, 114). — Arsen zersetzt einige salpeters. Salze beim Kochen unter Bildung von arseniger Säure, SLATER, Zinn zersetzt einige schon in der Kälte.

Jod zersetzt geschmolzenes salpeters. Silber heftig unter Bildung von Untersalpetersäure und jods. Silber. WELTZIEN (*Ann. Pharm.* 115, 219). $6Ag.O.NO^2 + 6J = 2Ag.O.JO^2 + 4AgJ + 3N^2O^4$. Chlor wirkt auf salpeters. Silber nicht bei gewöhnlicher Temperatur, bei 95° werden Salpetersäureanhydrid (I, 2, 467) und ein dem absorbirten Chlor gleiches Maß Sauerstoff gebildet, H. DEVILLE, oder nach ODET u. VIGNON zunächst Chlorsalpetersäure, welche sich mit mehr Silbersalpeter in obige Producte umsetzt. Phosphorchlorid bildet mit Salpeter chlorsalpetrige Säure und Phosphoroxychlorid, NAQUET (*Bull. soc. chim.*, 9. März 1860; *J. B.* 1860, 102); Phosphoroxychlorid erzeugt nach MILLS (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 626) mit salpeters. Salzen Phosphorsäureanhydrid, Chlormetall und andere Producte, nach ODET u. VIGNON (*Compt. rend.* 69, 1142; *Chem. Centr.* 1870, 206) bilden salpeters. Blei- und Silberoxyd mit Phosphoroxychlorid Chlorsalpetersäure.

Ueberschüssige Salzsäure zersetzt sich mit salpeters. Salzen in Chlormetall, Chlor und Untersalpetersäure (oder chlorsalpetrige Säure? vergl. Königswasser). Die Umwandlung geht bei salpeters. Kali und Natron schwieriger vor sich, als die umgekehrte der Chlormetalle durch überschüssige Salpetersäure, L. SMITH; sie erfolgt leicht beim Erwärmen im Salzsäuregase. BAUMHAUER (*J. pr. Chem.* 78, 205; *J. B.* 1859, 128). — Mit Salmiak gemengtes salpetersaures Kali wird beim Glühen zu Chlorkalium. H. ROSE (I, 2, 422). STAS. — Die salpeters. Salze werden in der Kälte durch Schwefelsäure, bei wenig erhöhter Temperatur durch Phosphorsäure, Arsensäure und Flußsäure, in der Glühhitze auch durch Borsäure, und oft auch durch Kieselsäure zersetzt, welche Säuren sich mit den Salzbasen vereinigen. Auch durch Borax und durch zweifach-chroms. Kali. — Thonerde, einige Chlormetalle (Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlorzink), einige schwefels. Salze und Manganoxyd zersetzen die Nitrate beim Glühen und entwickeln die Salpetersäure in zersetzter Gestalt, bei Gegenwart von Wasser auch unzersetzte Salpetersäure. Manganchlorür wirkt auf Natronsalpeter bei etwa 230° nach der Gleichung: $5MnCl^2 + 10Na.O.NO^2 = 2Mn^2O^3 + MnO^2 + 10NaCl + 5N^2O^4 + 2O$; Manganoxyd befördert die Zersetzung des salpeters. Natrons beim

Schmelzen, schwefels. Natron und schwefels. Zink zersetzen erst bei hoher Temperatur. F. Kuhlmann (*Compt. rend.* 55, 246; *J. pr. Chem.* 88, 505).

Die salpeters. Salze entwickeln beim Erhitzen mit zweifach-schwefels. Kali [oder Bleioxyd, Stein (*Dingl.* 155, 416; *J. B.* 1859, 671)] gelbrothe Dämpfe von salpetriger Säure oder Untersalpetersäure; sie entwickeln mit Kupferfeile und verdünnter Schwefelsäure Stickoxyd, welches an der Luft rothe Dämpfe erzeugt und bilden eine grünblaue Lösung. Sie entwickeln in Berührung mit Quecksilber und viel überschüssigem Vitriolöl allen Stickstoff als Stickoxyd. W. Crum (*Ann. Pharm.* 62, 233; *J. B.* 1847 u. 1848, 957). — Ihre Lösung, mit dem zehnfachen Volum Vitriolöl gemischt und abgekühlt, zeigt beim Zumischen oder Darüberschichten von conc. Eisenvitriollösung an der Berührungsfläche eine rosenrothe, purpurrothe, violette oder schwarzbraune Färbung, je nach der Menge des salpeters. Salzes. Desbassins de Richemont (*J. Chim. méd.* 11, 11, 507). Wackenroder (*Ann. Pharm.* 18, 158). Hierbei bewirkt die durch das Vitriolöl erzeugte salpetrige Säure die Färbung. D. S. Price (*Chem. Soc. Qu. J.* 4, 151; *J. B.* 1851, 626). Auch die gesättigte Lösung von Eisenvitriol in rauchender Schwefelsäure färbt mit Vitriolöl vermischtes salpeters. Salz roth. A. Vogel jun. (*Anal. Zeitschr.* 5, 230; *J. B.* 1866, 128). Andere Reactionen der Nitrate s. I, 2, 461.

Die salpeters. Salze sind mit Ausnahme der basischen Salze sämmtlich in Wasser löslich. — Sowohl in Salpetersäurehydrat, wie in Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. ($2H.O.NO^2,3H^2O$) sind salpeters. Baryt, Strontian und salpeters. Bleioxyd unlöslich, Kalisalpeter löst sich in 1,4 Th. Salpetersäurehydrat, bei 20° in 3,8, bei 123° in 1 Th. Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. Von denselben Säuren erfordern salpeters. Natron 66, 32 und 4 Th., salpeters. Silber 500, 30 und 6 Th., salpeters. Lithion erfordert 200 Th. Salpetersäurehydrat, salpeters. Rubidiumoxyd löst sich leicht. C. Schultz (*Zeitschr. Chem.* [2] 5, 531; *J. B.* 1869, 229).

Salpetrige Salpetersäure. Rothe rauchende Salpetersäure. — Als eine Auflösung von salpetriger Säure und Untersalpetersäure in Salpetersäurehydrat zu betrachten. — Entsteht beim Vermischen von Untersalpetersäure mit conc. Salpetersäure oder beim Durchleiten von Stickoxyd durch dieselbe; und zwar löst nach Mitscherlich (*Pogg.* 18, 157) 1 Th. Salpetersäurehydrat $^1/_2$ Th. Untersalpetersäure. — Wird dargestellt durch Destilliren von 2 At. Salpeter mit 1 At. oder weniger Vitriolöl, wobei die Hälfte der Salpetersäure als Hydrat übergeht, die andere Hälfte erst bei starker, fast bis zum Glühen gesteigerter Hitze, meist in Untersalpetersäure und Sauerstoff zersetzt. Die Salpetersäure der Vorlage verschluckt den Untersalpetersäuredampf, während der Sauerstoff entweicht. Oder nach Mitscherlich durch Destillation von Salpeter mit saurem schwefels. Kali.

Brunner (*J. pr. Chem.* 62, 384; *J. B.* 1854, 313) destillirt ein Gemenge von 100 Th. Salpeter, 5 Schwefel und 100 Vitriolöl, bis 50 Th. übergegangen sind und bis der Schwefel mit gelber Farbe auf dem flüssigen Retorteninhalt schwimmt. Wegen Gehalt an Schwefelsäure ist das Destillat zu rectificiren, man erhält dann zwei Flüssigkeitsschichten, deren obere Untersalpetersäure ist. — Oder Er destillirt ein Gemenge von 100 Th. Salpeter, 3,5 Stärkmehl und 100 Vitriolöl aus zu $^1/_3$ gefüllter Retorte (*Dingl.* 159, 355; *J. B.* 1861, 154).

Rothe rauchende Salpetersäure von 1,518 spec. Gew. hielt 4,16 Proc. Untersalpetersäure. Wasser entwickelt, indem sich die Mischung erwärmt, Stickoxyd, aber läßt man die Säure in so viel Wasser einfließen, daß keine Erwärmung bemerkbar wird, so tritt kein Gas auf. Feldhaus (*Anal. Zeitschr.* 1, 426). Vergl. I, 2, 465.

Stickstoff und Wasserstoff.

A. *Ammoniak*, NH^3, richtiger H^3N.

Flüchtiges Alkali, flüchtiges Laugensalz, Ammoniacum; als Gas: *Ammoniakgas, alkalische Luft,* KANE's *Amidwasserstoff, Hydramid* oder *Amidide d'hydrogène.*

Vorkommen. In der Luft als halbgesättigtes kohlens., als salpetrigs. oder salpeters. Ammoniak, nach CHEVALLIER (*J. Pharm.* 20, 655) in der Luft von Paris auch als Schwefelammonium und essigs. Ammoniak. Schon SCHEELE (*Opusc.* 2, 373) beobachtete die Bildung von Ammoniaksalzen an der Mündung von Säureflaschen, die in Zimmern aufbewahrt waren. SAUSSURE (*A. Gehl.* 4, 691) sah schwefels. Thonerde an freier Luft in Ammoniakalaun, COLLARD DE MARTIGNY (*J. Chim. méd.* 3, 516) verdünnte Schwefelsäure, auf einem Dache zu Paris der Luft dargeboten, in schwefels. Ammoniak übergehen. Den Gehalt von einer Million Gewichtsth. Luft an Ammoniak bestimmten GRÄGER (*Arch. Pharm.* [2] 44, 35; *Ann. Pharm.* 56, 208) zu 0,333 Th. an regnigten Maitagen zu Mühlhausen; FRESENIUS (*J. pr. Chem.* 46, 100; *J. B.* 1849, 258) zu 0,098 bei Tage, 0,169 bei Nacht im August und September zu Wiesbaden; HORSFORD (*Ann. Pharm.* 74, 243; *J. B.* 1850, 290) fand zu Boston 1,2 bis 47,6 Th. Ammoniak, am meisten im Juli, am wenigsten im December, nicht weniger an der Küste als inmitten der Stadt. Die Luft zu Caen hielt 3,5 Th., nach späteren Versuchen nur 0,5 Th. Ammoniak, PIERRE (*Compt. rend.* 34, 878; 36, 694; *J. B.* 1852, 356; 1853, 333), die zu Paris 1849 und 1850 von 16,52 bis 31,71 Th. G. VILLE (*Compt. rend.* 35, 464; *J. B.* 1852, 356). Ebenfalls in einer Million Gewichtsth. Luft fand H. T. BROWN (*Proc. Roy. Soc.* 18, 286; *Chem. Centr.* 1870, 341) im Herbst zu Burton on Trent 1,44 bis 3,09 Th., auf dem Lande im December und Februar 1,80 bis 2,15 Th. Ammoniak. S. auch KEMP (*Chem. Gaz.* 1848, 99; *J. B.* 1847 u. 1848, 392), BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* [3] 42, 462; *J. B.* 1854, 315).

In den meteorischen Niederschlägen. Schon ZIMMERMANN (*Kastn. Arch.* 1, 257) und BRANDES (*Schw.* 48, 153) fanden im abgedampften Regenwasser Ammoniak, LIEBIG (*Organ. Chem.*, Braunschweig 1840, 70 u. 836) erkannte es als constanten Bestandtheil der atmosphärischen Niederschläge. Regenwasser zu Liebfrauenberg im Elsaß hielt im Mittel von 47 Versuchen im Liter 0,79 Milligr. Ammoniak, BOUSSINGAULT; Regenwasser zu Möckern 0,3 bis 4,0 Milligr., W. WOLF u. KNOP, Nebelwasser 2,56 bis 7,21 Milligr., ein Mal 138 Milligr., Thauwasser 1,02 bis 6,20 Milligr., BOUSSINGAULT, 2,0 Milligr., KNOP u. WOLF, auch Schnee, Gletschereis, Hagel halten Ammoniak. Die Flußwässer halten im Liter von 0,016 bis 4,9, BOUSSINGAULT, von 0,7 bis 2,35 Milligr., KNOP u. WOLF, Brunnenwasser halten häufig kein oder kaum merkliche Mengen Ammoniak. Das Seewasser, MARCET, PFAFF, das Wasser der Ostsee bei Kopenhagen, FORCHHAMMER (*J. B.* 1850, 621), ist ammoniakhaltig, das des Canals bei Dieppe hält 2,0, BOUSSINGAULT, bei Fécamp 0,57, E. MARCHAND, das des adriatischen Meeres bei Spalato 13,8, VIERTHALER (*Wien. Akad. Ber.* 56 [2], 479; *J. B.* 1867, 1032), das des irländischen Meeres 1,1 Milligr. Ammoniak im Liter. THORPE u. MORTON (*Ann. Pharm.* 158, 122). Nach W. KNOP (*Kreislauf des Stoffes*, Leipzig 1868, 2, 76). — Nur ein kleiner Theil des Ammoniaks ist im Regenwasser als salpetrigs. Salz, der bei weitem größere als kohlens. vorhanden. SCHÖYEN (*Anal. Zeitschr.* 2, 330; *J. B.* 1863, 169). — In Mineralwässern findet sich an Salzsäure und andere Säuren gebundenes Ammoniak, in der Salzsoole von Cheltenham und Gloucester von MURRAY (*Phil. Mag. Ann.* 6, 284), im Eisenwasser von Passy und Chaudes Aigues von CHEVALLIER (*J. Chim. méd.* 10, 33), später in vielen Mineralwässern nachgewiesen und bestimmt.

Als Salmiak und schwefels. Ammoniak in der Nähe von Vulkanen, von Steinkohlenlagern, welche sich entzündet hatten [brennender Berg bei Duttweiler, GLASER (*Kastn. Arch.* 14, 69), bei Cransac, BLONDEAU (*Compt. rend.* 29, 405; *J. B.* 1849, 793)], in dieser Form und als freies Ammoniak in den Dämpfen der Borsäurefumarolen am Monte Cerboli in Toscana. Der Salmiak der Vulkane findet sich [am Hekla, BUNSEN (*Ann. Pharm.* 62, 8; 65, 70; *J. B.* 1847 u. 1848, 1253), am Vesuv, SCACCHI (*Ann. min.* [4] 17, 323; *J. B.* 1850, 770), RANIERI (*Ann. Pharm.* 104, 338; *J. B.* 1857, 717)] vorzugsweise da, wo der Lavastrom Wiesenland überfluthete und ist aus dem Stickstoff der Vegetation, in anderen Fällen dadurch erzeugt, daß von saurem

Wasser durchtränkte Tuffmassen aus der Luft Ammoniak absorbirt haben. Bunsen. Siehe dagegen S. v. Waltershausen (*Phys.-geogr. Skizze von Island*, Göttingen 1847, 115), Ch. St.-Claire Deville (*Bull. géol.* [2] 14, 263; *J. B.* 1857, 717), Daubeny (*Phil. Mag.* [4] 5, 233; *J. B.* 1858, 789), welche vulkanische Bildung von Salmiak, etwa aus Salzsäure, Stickstoff und Wasserstoff, oder aus Stickstoffmetallen annehmen. Die von freien Säuren durchtränkten Schlacken am Gipfel und Krater des Vesuv sind ammoniakhaltig. Palmieri (*Compt. rend.* 64, 668; *J. B.* 1867, 1032). — Das Wasser der Borsäurelagunen scheidet beim Einengen schwefels. Ammoniak-Magnesia aus, C. Schmidt (*Ann. Pharm.* 98, 273), O. Popp (*Ann. Pharm. Suppl.* 8, 1); schwefels. und bors. Ammoniak, sowie ammoniakhaltige Borsäure finden sich am Rande der Borsäurefumarolen. Hier könnte das Ammoniak aus Stickstoffbor gebildet sein. H. Sainte-Claire Deville u. Wöhler (*Ann. Pharm.* 105, 71), Popp (*Ann. Pharm. Suppl.* 8, 5). — Steinsalz von Hall in Tyrol, Kochsalz von Rosenheim, Friedrichshall, Orb, Kissingen und Dürkheim ist salmiakhaltig. A. Vogel (*J. pr. Chem.* 2, 290). Ammoniakalaun findet sich bei Tschermig in Böhmen. — Halbgesättigtes kohlens. Ammoniak, phosphors. Natron-Ammoniak und andere Ammoniaksalze finden sich als Zersetzungsproducte des Guanos, phosphors. Ammoniak-Magnesia im vormals mit Harn getränkten Boden.

In den Eisenerzen, Thonen, Ackererden und anderen porösen Körpern, falls dieselben Gelegenheit hatten, Ammoniakverbindungen aus Luft oder Wasser aufzunehmen. Eine Neubildung von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft findet nicht statt, weder beim Rosten des Eisens (III, 299 oben), noch beim Erhitzen von Alkalihydraten mit Metallen oder mit stickstofffreien organischen Substanzen bei Luftzutritt. Liebig. Will (*Liebig's Chem. in Anwendung auf Agricultur*, 7. Aufl., 1, 309. — Austin (*Ann. Chim.* 2, 260), Chevallier (*Ann. Chim. Phys.* 34, 109), Berzelius (*Berzel. J. B.* 8, 115) nahmen Bildung von Ammoniak beim Rosten des Eisens an [s. auch Chevreul (*Compt. rend.* 70, 455; *J. B.* 1870, 197)], Reiset (*Compt. rend.* 15, 134 u. 162), Bildung von Cyan und secundäre Bildung von Ammoniak aus dem von der Kohle absorbirten Stickstoff beim Erhitzen von Zucker mit Kalknatronhydrat. Faraday's *Versuche* (*Quart. J. of Sc.* 19, 16; *Liebig's Chem.* a. a. O.). — Eisenrost, Vauquelin (*Ann. Chim. Phys.* 24, 99), Eisenerze, Chevallier (*das.* 34, 109), Boussingault (*das.* 43, 334), die meisten Thone, Bouis (*das.* 35, 333) halten Ammoniak. Weißer Thon, nach dem Rothglühen acht Tage der Luft ausgesetzt, giebt beim Erhitzen viel Ammoniak, nicht wenn er in einem verschlossenen Gefäße aufbewahrt war. Faraday. — Die Ackererden nehmen im trocknen und feuchten Zustande gasförmiges Ammoniak auf und entziehen Lösungen von Ammoniaksalzen das Ammoniak bis auf Spuren, welches sie bei wiederholtem Behandeln mit frischem Wasser fast ganz wieder abgeben. *Absorptionsvermögen der Ackererden.* Siehe darüber Knop (*Kreislauf des Stoffes*, Leipzig 1868, 1, 115; 2, 82); Ad. Mayer (*Agriculturchemie*, Heidelberg 1871, 2, 77), über das Vorkommen von Ammoniak in Ackererden W. Knop (*Chem. Centr.* 1860, 257).

In den Pflanzen. Pleischl (*Zeitschr. Phys. Math.* 2, 156). Der Saft des Ahorns, der Birke, das Thränenwasser der Weinrebe, der Saft der Zuckerrüben [dieser im Liter zu 0,0063 bis 0,0285 Gr., E. Schulze u. H. Schultze (*Henneberg's landw. J. B.* 1867 u. 1868, 544)], der Tabaksblätter enthalten Ammoniak, welches sich überall in Vegetabilien findet. Liebig (*Chem. in Anwend. auf Agricultur*, 7. Aufl., Braunschweig 1862, 1, 66). Hosaeus (*Arch. Pharm.* [2] 122, 198; 127, 237; *J. B.* 1865, 625; 1866, 687) fand alle untersuchten Pflanzentheile [nach Reichhardt (*Arch. Pharm.* [2] 122, 193) mit Ausnahme der Schöllkrautstengel und Weizenstengel im Juni] ammoniakhaltig, auch Erbsen, welche, mit Ausschluß von Ammoniaksalzen, allein mit salpeters. Salzen gedüngt waren. Vergl. I, 2, 469.

Im Thierkörper. Die vom Menschen ausgeathmete Luft hält höchst geringe Spuren Ammoniak. Thiry (*Kühne's Physiolog. Chemie*, Leipzig 1868, 447). Der Harn der Vögel und Reptilien besteht vorwiegend aus saurem harns. Ammoniak, der Harn der Säugethiere hält kleine Mengen dieses Salzes fertig gebildet. Heintz (*Ann. Pharm.* 55, 45). Neubauer (*J. pr. Chem.* 64, 177; *J. B.* 1855, 740).

Bildung. 1. Aus freiem Stickstoff. Der Inductionsfunkenstrom bildet in einer Mischung von Stickstoff und Wasserstoff Ammoniak. Morren (*Compt. rend.* 48, 342; *J. B.* 1859, 34). Perrot (*Compt. rend.* 49, 204; *J. B.* 1859,

35). — Läßt man durch ein Salzsäuregas haltendes Gemenge von 1 Maß Stickstoff mit 3 Maß Wasserstoff 8 bis 10 Stunden elektrische Funken schlagen, so wird Salmiak gebildet. H. Deville (*Compt. rend.* 60, 317; *Ann. Pharm.* 135, 104). — Salpetrigs. oder salpeters. Ammoniak entsteht beim Verbrennen eines Gemenges von Stickstoff, Sauerstoff und überschüssigem Wasserstoff, überhaupt beim Verbrennen stickstofffreier organischer Verbindungen in der Luft. Vergl. I, 2, 469. — Bei der Elektrolyse lufthaltigen Wassers oder beim Hindurchleiten von ozonisirter Luft durch Wasser (I, 2, 469). Nach Schönbein beim Verdunsten von Wasser und bei Verdichtung von Wasserdampf an der Luft (I, 2, 470). — Ein Gemenge von 1 Maß Stickstoff und 3 Maß Wasserstoff, durch eine glühende Röhre geleitet, bildet kein Ammoniak, auch nicht bei Gegenwart von Platinschwamm, Kuhlmann; und nicht, wenn die Röhre Kalknatronhydrat mit oder ohne geglühten Kienruß, oder wenn sie ein Gemenge von verkohltem Weinstein und Kalk enthält. Varrentrapp u. Will. Zugleich mit Salzsäure durch Deville's Apparat (I, 2, 379) geleitet, bildet ein Gemenge von Wasserstoff und Stickstoff sehr wenig Salmiak. H. Deville. — Der Druck von 50 Atmosphären läßt ein solches Gemenge unverändert. Laroche (*Schw.* 1, 123) u. 172). Ueber die vermeintliche Bildung von Ammoniak beim Rosten des Eisens s. oben (I, 2, 488). — Nach Mulder (*Scheik. Onderz.* 5, 7. Stuk, 404; *J. B.* 1850, 290) bildet sich Ammoniak, wenn ein Gemenge von Luft und Schwefelwasserstoff bei 30 bei 40° mit Bimsstein oder Holzkohle zusammentrifft. Fleitmann (*Ann. Pharm.* 76, 127; *J. B.* 1850, 291) wiederholte den Versuch, ohne Ammoniak zu erten. — Nach Decharme (*Chem. Centr.* 1865, 782; *J. B.* 1865, 155) erzeugt Luft, welche man bei 10 bis 52° über feuchte Ackererde leitet, Ammoniak. Gegen diese Angabe sprechen alle Erfahrungen der Agriculturchemiker, z. B. Boussingault's Vegetationsversuche. Kr. Nach Fleck (*Bolley's Handb. d. chem. Technol.*, Braunschweig 1862, II, 2, 48) wird durch Ueberleiten eines Gemenges von Stickstoff, Wasserdampf und Kohlenoxyd über Kalkhydrat zwischen Dunkel- und Hellrothgluth Ammoniak gebildet, aus 500 Litern Luft 5 Gr. betragend. Nach Roger u. Jacquemin (*Instit.* 1859, 103; *J. B.* 1859, 117) liefert feuchter Stickstoff bei Weißgluth über Holzkohlen geleitet, das Ammoniaksalz einer unbekannten Säure. Diese letztere Angabe erklärt sich vielleicht durch vorausgegangene Cyanbildung. Vergl. *Suppl.* 48, Bildung des Cyans, ferner Reichenbach (*J. pr. Chem.* 41, 56; *J. B.* 1847 u. 1848, 391). Siehe auch Bildung der Blausäure aus Acetylen und Stickstoff (I, 2, 477).

2. Aus Stickstoffverbindungen. a. Alle Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs erzeugen Ammoniak, wenn sie mit Wasserstoff gemischt über kalten oder erwärmten Platinschwamm geleitet werden. Stickoxydul liefert nur mit erwärmtem, nicht mit kaltem Platinschwamm oder mit Platinschwarz Ammoniak. Kuhlmann. Stickoxyd liefert nach Dulong u. Thénard und Kuhlmann, nicht nach Döbereiner mit kaltem Platinschwamm Wasser und Ammoniak. Leitet man ein Gemenge von 2 Maß Stickoxyd mit 5 Maß Wasserstoff in feinem Strahl direct auf Platinschwamm und erhitzt diesen, so geräth er unter Bildung von Wasser und Ammoniak ins Glühen. Hare (*J. Pharm.* 24, 146). In einem Gemenge von Stickoxyd oder Untersalpetersäuredampf mit überschüssigem Wasserstoff kommt kalter Platinschwamm in lebhaftes Glühen, veranlaßt Explosionen und verwandelt allen Stickstoff in Ammoniak. Auf Wasserstoff mit Salpetersäuredampf beladen, wirkt kalter Platinschwamm nicht ein, erhitzter wird glühend und verwandelt allen Stickstoff in Ammoniak. Platinschwarz wirkt auf die Stickoxyd, Untersalpetersäure oder Salpetersäure haltenden Gemenge erst in der Hitze und wird nicht glühend. Kuhlmann (*Ann. Pharm.* 29, 284). — Wie Platin bewirken die Bildung von Ammoniak in einem Gemenge von Stickoxyd und Wasserstoff, welches man durch eine glühende Röhre leitet, Eisenoxyd, welches rasch glühend wird und sehr viel Ammo-

niak erzeugt, gepulverter Bimsstein, und schwächer Zinkoxyd, Zinnoxyd und Kupferoxyd. Ohne Zweifel tragen die abwechselnden Reductionen und Oxydationen des Metalls zur Ammoniakbildung bei. REISET (*Compt. rend.* 15, 162; *Berzel. J. B.* 23, 105).

b. Wasserstoff im Entstehungszustande, sowie reducirende Körper überhaupt, vermögen die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs bei Glühhitze oder in wässriger Lösung in Ammoniak überzuführen. Vielleicht mit Ausnahme des Stickoxyduls. Feuchtes Stickoxyd, über glühende Eisenfeile geleitet, giebt Ammoniak. MILNER (*Crell Ann.* 1795, 1, 554). Ebenso ein Gemenge von Stickoxyd mit Schwefelwasserstoff über glühenden Natronkalk geleitet. G. VILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 46, 320; *J. B.* 1855, 795). Salpeter mit Kalihydrat geglüht, entwickelt kein Ammoniak, aber beim Zufügen von Zink reichlich. FARADAY. Ein Gemenge von 1 Th. Salpeter mit 3 Th. Kalihydrat, mit der 20-fachen Menge Eisenfeile erhitzt, entwickelt neben Wasserstoff und Stickstoff viel Ammoniak. DÖBEREINER. — Schwefelnatrium bildet mit Salpeter bei 154° Ammoniak. S. I, 2, 485. Ein Gemenge von ölbildendem Gas, Weingeistdampf oder Salpeterätherdampf mit Stickoxyd über erhitzten Platinschwamm geleitet, liefert außer anderen Producten Cyanammonium. KUHLMANN. Eine Lösung von Platin in Königswasser, die noch Salpetersäure hält, mit Kali übersättigt und mit Weingeist versetzt, scheidet im Sonnenlichte Platinmohr ab und wird dabei immer reicher an freiem Ammoniak. DÖBEREINER (*Schw.* 63, 476). — Salpeter mit Gummi, VAUQUELIN, oder mit Weinstein, PAGENSTECHER (*N. Tr.* 3, 1, 470), erhitzt, erzeugt Ammoniak. Ist außerdem Kalihydrat oder Kalknatronhydrat zugegen, so wird ein großer Theil des Stickstoffs in Ammoniak übergeführt, um so mehr, je größer die Menge der zugesetzten stickstofffreien organischen Substanz, doch wird niemals aller Stickstoff des Salpeters als Ammoniak erhalten. VARRENTRAPP u. WILL (*Ann. Pharm.* 39, 294). Pflanzensubstanz, die wenig salpeters. Salz hält, liefert beim Glühen mit Natronkalk allen Stickstoff als Ammoniak. E. SCHULZE (*Anal. Zeitschr.* 6, 379; *J. B.* 1867, 839).

Stickoxyd, in Berührung mit feuchter Eisen- oder Zinkfeile, Schwefelwasserstoffwasser, wässrigen Schwefelalkalien, zersetzt sich unter Bildung von Stickoxydul und Ammoniak. KIRWAN, PRIESTLEY, AUSTIN, H. DAVY. Concentrirte Jodwasserstoffsäure verschluckt Stickoxyd langsam unter Bildung von Ammoniak und Abscheidung von Jod. E. TH. CHAPMAN (*Chem. Soc. J.* [2] 5, 166; *J. B.* 1867, 177).

Aus salpetriger Säure oder Salpetersäure wird Ammoniak erzeugt: α. in saurer Lösung beim Einwirken von Schwefelwasserstoff, JOHNSTON, MILLON (vergl. I, 2, 480), bei der Zersetzung durch Zinn, PRIESTLEY, durch Zink, Kadmium und Eisen, AUSTIN, BISCHOF (*Schw.* 56, 125), FABBRONI (*Scher. J.* 8, 323), KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 27, 37); bei der Wechselwirkung von salpeters. Kupferoxyd mit Zink oder Eisen, AUSTIN, von salpeters. Silber mit Eisen. WETZLAR (*Schw.* 50, 130). Beim Auflösen von Zink, Eisen oder Zinn in mit Salpetersäure vermischter Schwefelsäure, was bei richtigem Verhältniß beider Säuren ohne Gasentwicklung erfolgt. MITSCHERLICH. DANIELL. Beim Eintragen von Salpeter in ein Gemisch von Zink und verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure. KUHLMANN. Ferner beim Einwirken von Eisenvitriol auf salpetrige Säure, von Eisenoxydulhydrat, Zinnoxydulhydrat, Schwefelkalium, Schwefeleisen, Schwefelantimon auf salpeters. Salze bei Zusatz verdünnter Schwefelsäure;

beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff durch Antimonchlorür, in dem Salpeter gelöst ist. KUHLMANN. In allen diesen Fällen wird nur ein Theil der Salpetersäure in Ammoniak verwandelt, daher MARTIN's (*Compt. rend.* 37, 947; *J. B.* 1853, 655) Methode, Salpetersäure nach der Umwandlung mit Zink und Schwefelsäure als Ammoniak zu bestimmen, unbrauchbar zu sein scheint. Durch Erhitzen mit saurem salzsaurem Zinnchlorür auf 170° wird Salpetersäure, nach PUGH (*Chem. Soc. Qu. J.* 12, 35; *J. B.* 1859, 672) vollständig, in Ammoniak verwandelt.

β. In alkalischer Lösung. Zink in Verbindung mit Eisen in Kalilauge getaucht, welche Salpeter enthält, liefert Ammoniak. DÖBEREINER (*J. pr. Chem.* 15, 318). In Kalilauge gelöstes Schwefelarsen liefert bei Zusatz von Salpeter in der Wärme langsam Ammoniak. KUHLMANN. Alle Salpetersäure wird in Ammoniak übergeführt beim Einwirken von Zink, Zinkplatin, Aluminium oder Natriumamalgam auf alkalische Lösungen der salpeters. oder salpetrigs. Salze. FR. SCHULZE (*Chem. Centr.* 1861, 657 u. 833; *J. B.* 1861, 835). Auch beim Einwirken von Zinkeisenfeile, W. WOLF (*Chem. Centr.* 1862, 379), HARCOURT (*Chem. Soc. J.* 15, 381; *J. B.* 1862, 581). S. ferner M. SIEWERT (*Ann. Pharm.* 125, 293; *J. B.* 1863, 672), W. WOLF (*J. pr. Chem.* 89, 93; *J. B.* 1863, 672). — Bei der Elektrolyse des wässrigen salpeters. Kalis bildet sich an der Kathode Ammoniak. DANIELL.

c. Auch die phosphor-, schwefel-, jod- und chlorhaltigen Stickstoffverbindungen und die Stickstoffmetalle liefern bei ihren Zersetzungen durch Wasser, Säuren oder Alkalihydrate häufig Ammoniak.

d. Die stickstoffhaltigen organischen Verbindungen erzeugen bei vielen ihren Zersetzungen Ammoniak, namentlich bei der trocknen Destillation, beim Erhitzen mit Kali- oder Natronhydrat, bei der Fäulniß und Gährung. Glüht man sie mit hinreichend überschüssigem Kalknatronhydrat, so werden alle stickstoffhaltigen Verbindungen, mit Ausnahme der von der Salpetersäure sich ableitenden, unter Auftreten allen Stickstoffs als Ammoniak zerlegt. Auch Cyankalium, cyans. Kali und Paracyan zeigen dieses Verhalten, VARRENTRAPP u. WILL (*Ann. Pharm.* 39, 266), während bei nicht genügend starkem Glühen oder nicht hinreichendem Alkalihydrat Cyanmetall im Rückstande bleibt. Die Beobachtungen von WOODHOUSE, H. DAVY (*Gilb.* 35, 471; 37, 163), HOLLUNDER (*Kastn. Arch.* 12, 402), nach welchen ein geglühtes Gemenge von Kali mit (stickstoffhaltiger) Holzkohle, oder geglühter roher Weinstein (welcher stickstoffreiches Ferment beigemengt enthält) beim Befeuchten mit Wasser Ammoniak entwickelt, erklären sich durch Bildung und Zersetzung von Cyankalium. — Jodwasserstoffsäure von 2,0 spec. Gew., welche man zu 20 bis 80 Th. mit stickstoffhaltigen organischen Verbindungen, auch Cyan, Blausäure oder Cyanquecksilber auf 275 bis 280° erhitzt, zerlegt sie unter Bildung von Ammoniak. BERTHELOT (*Bull. soc. chim.* [2] 9, 178; *J. B.* 1867, 347). — Die von der Salpetersäure sich ableitenden organischen Verbindungen zeigen ein verschiedenes Verhalten, eine Klasse derselben, die eigentlichen Nitroverbindungen werden durch reducirende Körper meist unter Bildung von Amiden zerlegt, eine andere Klasse, zu welcher Nitromannit, Nitroglycerin und Schießbaumwolle gehören, liefert Ammoniak.

Darstellung. Ammoniakgas und wässriges Ammoniak werden meist aus dem kohlens. Ammoniak des Gaswassers gewonnen, und zwar indem man dieses Salz zunächst in Salmiak oder schwefelsaures Ammoniak verwandelt (s. beim Salmiak) und aus diesen durch Aetzkalk das Ammoniak in Freiheit setzt. Seltener dient das Gaswasser zur Gewinnung von wässrigem Ammoniak ohne vorausgegangene Darstellung von Ammoniaksalz. Die Ammoniakgewinnung von MARGUERITTE u. SOURDEVAL (*Compt. rend.* 50, 1100; *J. B.* 1860, 224),

welche durch Ueberleiten von Luft über ein glühendes Gemenge von Baryt und Kohle Cyanbarium erzeugen und dieses bei 300° im Wasserdampfe unter Bildung von Ammoniak zerlegen; Hunt's Weise (*Chem. News* 9, 32; *J. B.* 1864, 769), welcher durch Ueberleiten von Stickstoff mit Salzsäuregas über brennende Kohle Salmiak gewinnt, sind wohl unausgeführte Vorschläge geblieben. Siehe auch Bildung des Ammoniaks (I, 2, 489).

Das bei Bestimmung von Atomgewichten benutzte Ammoniak gewinnt Stas aus gereinigtem Salmiak (s. diesen). Oder Er vermischt conc. wässriges salpetrigs. Kali (welches aus 1 Kg. Salpeter, 4 Kg. Blei bereitet und mit Schwefelwasserstoff vom gelösten Blei befreit ist) mit 15 l. Kalilauge von 1,25 spec. Gew., gießt die Lösung auf ein Gemenge von 1/2 Kg. Eisendrath und 3 1/2 Kg. gekörnten, durch Schmelzen mit 5 Proc. Bleiglätte kohlefrei gemachten Zinks, läßt 72 Stunden stehen, gießt vom Zinkeisen ab und erhitzt, so lange noch Ammoniak entweicht.

Zur Darstellung des *Ammoniakgases* wird das aus einem Gemenge von 1 Th. Salmiakpulver und 2 Th. Aetzkalk durch Erhitzen entwickelte Gas mit Stücken Kalihydrat getrocknet und über Quecksilber aufgefangen. — Sättigt man conc. wässriges Ammoniak mit Chlorcalcium und erwärmt, so entweicht sehr wasserarmes Ammoniakgas. A. Vogel jun. (*N. Repert.* 4, 244; *J. B.* 1855, 319). Mit Ammoniakgas gesättigtes wässriges Chlorcalcium läßt sich unverändert aufbewahren und liefert beim Erwärmen einen regelmäßigen Strom Ammoniakgas. Weyl (*Pogg.* 123, 362; *J. B.* 1864, 161).

Darstellung des tropfbarflüssigen Ammoniaks. 1. Aus *Chlorsilber-Ammoniak.* Man erwärmt mit Ammoniakgas gesättigtes Chlorsilber, welches sich in einem Schenkel eines knieförmig gebogenen, zugeschmolzenen Glasrohrs befindet, und verdichtet das unter Schmelzen und Aufkochen entwickelte Ammoniak durch Abkühlen des leeren Schenkels mit Eis. Beim Erkalten des Chlorsilbers wird das Ammoniak unter bis zu 38° steigender Wärmeentwicklung wieder aufgenommen, während der andere Schenkel sehr kalt wird. Faraday. Zum Austreiben des Ammoniaks aus dem Chlorsilber ist eine Temperatur von 112 bis 119° erforderlich. Läßt man das Chlorsilber erkalten, so kommt das Ammoniak im anderen Schenkel ins Kochen und kühlt ihn auf +6° ab; erkältet man den Schenkel, der das Chlorsilber hält, schnell auf +12°, so kocht das Ammoniak sehr heftig und der Schenkel beschlägt mit Eis. Niemann (*Br. Arch.* 36, 180). — Statt der Chlorsilberverbindung dient auch Chlorcalcium-Ammoniak.

2. Man leitet Ammoniakgas zuerst durch eine lange Röhre mit Stücken Kalihydrat, dann in eine senkrecht stehende, unten verschlossene Röhre, welche durch ein Gemisch von krystallisirtem Chlorcalcium und Eis auf —40° abgekühlt ist. Bunsen (*Pogg.* 46, 102). Diese Röhre läßt sich dann bei möglichst starker Kälte zuschmelzen. Auch Guyton-Morveau (*Scher. J.* 3, 57) verdichtete das Ammoniak durch eine Kälte von —52°. Loir u. Drion (*Bull. soc. chim.* 1860, 184) stellen diese Kälte durch rasches Verdunsten von flüssiger schwefliger Säure her. Apparate zur Verdichtung von Ammoniak von Carré (*Compt. rend.* 51, 1023; *Dingl.* 160, 23; *Techn. J. B.* 1861, 501), von Tellier, Budin u. Hausmann (*Compt. rend.* 52, 142; *Techn. J. B.* 1861, 503), zu Vorlesungsversuchen von C. G. Müller (*Ann. Pharm.* 157, 348).

Eigenschaften. Im tropfbaren Zustande farblose, sehr dünne Flüssigkeit, welche das Licht stärker bricht, als Wasser und als tropfbarer Schwefelwasserstoff. Faraday. Spec. Gew. bei 0° gegen Wasser von 0° = 0,6234 Jolly (*Ann. Pharm.* 117, 181; *J. B.* 1861, 165), 0,6362 Andréeff (*Ann. Pharm.* 110, 1; *J. B.* 1859, 20). Bei +10° = 0,76, bei +15°,5 = 0,731 nach Faraday's älteren Angaben (1823 und 1845). Das Volum bei 0° = 1 gesetzt, wird das Volum

bei —10°	—5°	+5°	+10°	+15°	+20°
0,9805	0,9900	1,0105	1,0215	1,0330	1,0450

ANDRÉEFF. Leitet den galvanischen Strom unvollkommen mit einiger Gasentwicklung, wohl nur wegen Gehalt an Wasser. KEMP. Siedpunct —33°,7 bei 0,7493 M. Druck, BUNSEN, —38°,5 bei 0,76, REGNAULT (*J. B.* 1863, 70), —35°,7. LOIR u. DRION. Gesteht in einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether im Vacuum zu weißen durchscheinenden Krystallen, welche bei —75° schmelzen und bei dieser Temperatur im flüssigen Ammoniak untersinken. FARADAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 15, 278; *Berzel. J. B.* 26, 36). Auch bei raschem Verdunsten des flüssigen Ammoniaks neben Vitriolöl im Vacuum, wobei die Temperatur auf —85° sinkt, erstarrt ein Theil. LOIR u. DRION. — Das Ammoniakgas ist farblos, von sehr stechend reizendem Geruch, scharf alkalischem Geschmack, ohne ätzend zu wirken. Reines Ammoniak, nach einer von STAS' Weisen dargestellt, riecht rein stechend, durchaus verschieden vom Ammoniak des Handels, welches durch Gehalt an organischen Basen unangenehm riecht. STAS. Thiere sterben darin. Röthet Curcumapapier auch bei vollkommner Trockne, bläut gerötheten Lackmus und grünt Veilchensaft, welche Farbenveränderungen an der Luft wieder verschwinden. Spec. Gew. 0,5901 H. DAVY, 0,5931 THOMSON, 0,5967 BIOT u. ARAGO. 1 Liter Ammoniakgas wiegt bei 0° und 0,76 M. Druck 0,7752 Gr. BIOT u. ARAGO (Rechn. 0,7635 Gr.). Dampfspannung bei 0° = 3,18 Meter Quecksilber oder 4,19 Atmosphären, REGNAULT, 4,44 Atmosphären, FARADAY, 4,8. BUNSEN. Tabellen über Dampfspannung von —30 bis +100° von REGNAULT (*J. B.* 1863, 66), von —0 bis +85° F. von FARADAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 15, 279), von —33°,7 bis +20° von BUNSEN (*Pogg.* 46, 95).

			C. L. BERTHOLLET.	AM. BERTHOLLET.		Maß.	Spec. Gew.
N	14	82,39	80,7	81,13	N-Gas	1	0,970467
3 H	3	17,61	19,3	18,87	H-Gas	3	0,207306
H^3N	17	100,00	100,0	100,00	H^3N-Gas	2	1,177773
						1	0,588866

Zersetzungen. 1. a. Läßt man elektrische Funken fortgesetzt durch möglichst trocknes Ammoniakgas schlagen, so verdoppelt es sein Volum und ist in ein Gemenge von 3 Maß Wasserstoff gegen 1 Maß Stickstoff verwandelt. 100 M. Ammoniakgas lieferten W. HENRY in früheren Versuchen 180 bis 199, in späteren 200 bis 204, C. L. BERTHOLLET 194 und AM. BERTHOLLET 204 Maß zersetztes Gas, welches nach W. HENRY's früheren Versuchen in 100 Maß 26,25 Stickgas gegen 73,75 Wasserstoff, nach seinen späteren 25 Stickgas gegen 75 Wasserstoff, nach AM. BERTHOLLET 24,5 Stickgas gegen 75,5 Wasserstoff enthielt. Auch ein elektrisch glühender Platindrath bewirkt die Zersetzung, GROVE (*Ann. Pharm.* 63, 1; *J. B.* 1847 u. 1848, 326), aber nur dann rasch und vollständig, wenn er spiralförmig gewunden und bis zum starken Weißglühen erhitzt wird. Auch der Funkenstrom der Elektrisirmaschine wirkt sehr langsam, rascher der Flammenbogen, am sichersten und ohne Gefahr für das Eudiometer der Funkenstrom der Ruhmkorff'schen Inductionsmaschine, welcher bei Anwendung von 3 bis 4 Bunsen'schen Elementen die Zersetzung von 4 Cubicc. Ammoniakgas in 4 Minuten vollendet. Hierbei zeigt der Funken anfangs violettes, blau umsäumtes, bei beendeter Zersetzung rein violettes Licht. H. BUFF u. A. W. HOFMANN (*Ann. Pharm.* 113, 129; *J. B.* 1860, 26). Selbst nach mehrstündigem Durchschlagen der Funken bleibt eine Spur Ammoniak, durch Salzsäure nachweisbar. H. DEVILLE (*Compt. rend.* 60, 317; *Ann. Pharm.* 135, 204; *J. B.* 1865, 61). Elektrolyse des wässrigen Ammoniaks s.

bei diesem. — b. Glühhitze bewirkt dieselbe Zersetzung, namentlich das Hindurchleiten von Ammoniakgas durch ein rothglühendes enges Glasrohr, PRIESTLEY, oder Porzellanrohr. AM. BERTHOLLET. Bei nahezu 1100° wurden im Porzellanrohr 75,8 Proc. des durchgeleiteten Ammoniaks zersetzt. H. DEVILLE u. TROOST (*Compt. rend.* 56, 891; *Ann. Pharm.* 127, 274; *J. B.* 1863, 37). — In der glühenden Porzellanröhre zersetzt sich das Ammoniak kaum merklich, wenn sie rein ist, leichter, wenn sie Porzellanstücke (oder Bimsstein, BOUIS) enthält. THÉNARD. Hält die Röhre Kalk, so ist die Zersetzung nach BOBET Y BONFILL (*Ann. Chim. Phys.* [3] 36, 225; *Ann. Pharm.* 84, 236; *J. B.* 1852, 356) noch unter der Rothglühhitze vollständig, BOUIS (*Bull. soc. chim.* 1859, 106; *J. B.* 1860, 629) konnte beim Ueberleiten von Ammoniak über 80 Centim. hellrothglühenden Kalk keine Zersetzung wahrnehmen. Auch die Beimengung indifferenter Gase ist von Einfluß und schützt einen Theil des Ammoniaks vor Zersetzung. Während von reinem Ammoniakgase bei lebhafter Rothgluth 14,08 Proc. zersetzt wurden, betrug diese Zersetzung bei Gegenwart von Wasserdampf nur 0,35, von Quecksilberdampf 0,68 Proc. C. THAN (*Ann. Pharm.* 131, 129; *J. B.* 1864, 77). — c. Die Zersetzung durch Glühhitze erfolgt noch leichter bei Gegenwart von Platin-, Silber- oder Golddrath, und besonders wenn das Rohr Kupferdrath, am vollständigsten und schnellsten, wenn es Eisendrath enthält. Diese Metalle verändern meistens nicht merklich ihr Gewicht, aber Kupfer und Eisen werden spröde. THÉNARD. AM. BERTHOLLET (*Gilb.* 30, 378). Vergl. Stickstoffmetalle, Stickstoffeisen (III, 364) und Stickstoffkupfer. Bei 350° wird Ammoniak durch Quecksilber nicht verändert. K. THAN.

2. Das Ammoniakgas, unentzündlich in atmosphärischer Luft, läßt sich, wenn es als feiner Strom in Sauerstoff tritt, entzünden und brennt mit gelber Flamme. BERZELIUS. Leitet man durch siedendes Ammoniakwasser einen raschen Sauerstoffstrom, so läßt sich die austretende Gasmischung anzünden und brennt mit grünlichgelber Flamme. A. W. HOFMANN (*Ann. Pharm.* 115, 285; *J. B.* 1860, 111). Ein Sauerstoffstrom, der in einen mit Ammoniak gefüllten Raum eintritt, läßt sich entzünden und brennt weiter. HEINTZ (*Ann. Pharm.* 130, 102; *J. B.* 1864, 161). Ein Gemenge von 2 Maß Ammoniak und wenigstens 1 bis 6 Maß Sauerstoff verpufft durch den elektrischen Funken, ein Gemenge von Ammoniak mit überschüssigem Sauerstoff im glühenden Rohr. S. I, 2, 447 u. 471. Mit Luft gemengtes Ammoniakgas vergrößert die Flamme eines brennenden Körpers ohne die Entzündung fortzupflanzen; es verpufft bei keinem Verhältniß durch den elektrischen Funken, der jedoch bei fortgesetztem Hindurchschlagen eine langsame Verbrennung veranlaßt. W. HENRY. — Platinschwamm wirkt nach DÖBEREINER auf ein Gemenge von Sauerstoff und Ammoniak nicht ein; bei Zusatz von Knallgas erglüht das Platin und bewirkt die Verbrennung des Ammoniaks. Bei 193° bewirkt Platinschwamm in einem Gemenge von gleichen Maßen Ammoniak und Sauerstoff langsame Wasserbildung. W. HENRY (*Ann. Phil.* 25, 424). Platinmohr verliert im Ammoniak seine Zündkraft, bestimmt jedoch kurze Zeit das Ammoniak Sauerstoff aus der Luft anzuziehen und Wasser zu bilden. DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 1, 29). S. das Verhalten des dichten Platins (I, 2, 471).

3. a. Mit glühender Kohle bildet das Ammoniak Cyanammonium und Stickgas. CLOUET. LANGLOIS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 1, 111; *J. pr. Chem.* 23, 232). $2H^3N + C = H^4N.CN + 2H$. Dabei treten keine Kohlenwasserstoffe auf. WELTZIEN (*Ann. Pharm.* 132, 224). Leitet man Ammoniak zugleich mit Kohlensäure über erhitztes Kalium, so wird Cyankalium erzeugt. DELBRÜCK (*J. pr. Chem.* 41, 161). — b. Mit Bor erzeugt es bei Glühhitze unter Feuererscheinung Stickstoffbor und Wasserstoff. — c. Phosphor sublimirt im Ammoniakgase, ohne Ammoniak zu absorbiren. BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* 67,

229). BÖCKMANN und VOGEL beschrieben ein so dargestelltes Phosphoroxydammoniak, s. dieses, auch I, 2, 100, 108, 134. — Mit Phosphordämpfen durch ein glühendes Rohr geleitet, zersetzt es sich in Phosphorwasserstoff und Stickgas, unter denselben Umständen mit Schwefeldampf in Wasserstoff, Stickgas und ein krystallisches Gemenge von Einfach- und Mehrfach-Schwefelammonium. FOURCROY. Wässriges Ammoniak löst unter 75°, BRUNNER, unter 60 bis 65°, FLÜCKIGER, keinen Schwefel, aber färbt sich bei 90° oder beim Kochen mit Schwefel hell citronengelb, BRUNNER (*Dingl.* 151, 371; *J. B.* 1858, 84), unter Bildung von unterschwefligs. Ammoniak, FLÜCKIGER, und Schwefelammonium. FRESENIUS. Im zugeschmolzenen Rohr bei 90 bis 100° löst Ammoniakwasser von 0,885 spec. Gew. den Schwefel zur tief braungelben Flüssigkeit, welche Mehrfach-Schwefelammonium hält und beim Oeffnen des Rohrs durch Krystallisiren von Schwefel gesteht. FLÜCKIGER (*Pharm. Viertelj.* 12, 321; *Anal. Zeitschr.* 2, 398; *J. B.* 1863, 171). — d. Auf Selen wirken Ammoniakgas und wässriges Ammoniak nicht ein. Vergl. jedoch I, 2, 263. — e. Jod zersetzt das Ammoniak bei Gegenwart von Wasser oder Weingeist unter Bildung von Jodammonium, Dijodamin oder Jodstickstoff. S. Stickstoff und Jod. Jodwasser mit wässrigem Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt, zeigt anfangs bleichende Eigenschaften, vielleicht wegen Gehalt an unterjodigs. Ammoniak (I, 2, 289); außer Jodammonium wird etwas jods. Ammoniak gebildet. SCHÖNBEIN (*J. pr. Chem.* 84, 387). — f. Brom erzeugt mit Ammoniakgas unter Entwicklung von Wärme und Stickgas Bromammonium. BALARD. $4H^3N + 3Br = 3H^4N.Br + N$. Mit wässrigem Ammoniak bildet es auch unterbromigs. Ammoniak (I, 2, 326). SCHÖNBEIN. — g. Im Chlorgase verbrennt das Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur mit rother und weißer Flamme zu Stickgas und Chlorammonium. $4H^3N + 3Cl = 4H^4N.Cl + N$. 3 Maß Chlor entwickeln aus wässrigem Ammoniak 1 Maß Stickgas. A. W. HOFMANN's *Vorlesungsversuch* (*Ann. Pharm.* 115, 283; *J. B.* 1860, 110). Nach ANDERSON (*Chem. News* 5, 246; *J. B.* 1862, 91) ist der aus wässrigem Ammoniak entwickelte Stickstoff sauerstoffhaltig, nach SCHÖNBEIN (*J. pr. Chem.* 84, 386) und FRESENIUS (*Anal. Zeitschr.* 2, 59; *J. B.* 1863, 157) werden auch kleine Mengen chlorsaures Ammoniak gebildet. Auch auf flüssiges und stark erkältetes Chlor wirkt Ammoniak sehr heftig. DONNY u. MARESKA (*Compt. rend.* 20, 817; *Ann. Pharm.* 56, 160). Die einzelnen Blasen Chlor, welche man in conc. Ammoniakwasser leitet, veranlassen Verpuffungen mit Lichtentwicklung. SIMON (*Scher. J.* 9, 588). — Wirkt das Chlor auf in Wasser gelöste Ammoniaksalze oder überschüssiges Chlor auf freies Ammoniak, so erfolgt die Zersetzung langsamer und unter Bildung von Chlorstickstoff. Siehe diesen.

4. a. Wasserfreie selenige Säure zersetzt sich beim Erhitzen mit Ammoniak unter Bildung von Wasser, Selen und Stickgas. $4H^3N + 3SeO^2 = 6H^2O + 3Se + 4N$. A. MICHAELIS (*Zeitschr. Chem.* [2] 6, 466). — b. Wasserfreie Jodsäure wirkt nicht bei Mittelwärme, bei schwachem Erwärmen beginnt eine lebhafte, freiwillig fortschreitende Reaction, bei welcher Jod, Stickgas und Wasser gebildet werden. A. DITTE (*Bull. soc. chim.* [2] 13, 319; *Ann. Pharm.* 156, 337). — c. Lösungen von unterbromigs. Natron, unterbromigs. Baryt oder mit Brom und Aetznatron vermischte Lösungen von unterchlorigs. Natron entwickeln aus Ammoniak und Ammoniaksalzen allen Stickstoff als Gas. W. KNOP's *Azotometer* (*Chem. Centr.* 1860, 244, 257 u. 534; 1870, 294). — d. Mit Unterchlorigsäuregas verpufft das Ammoniakgas heftig unter Freiwerden von viel Chlor; auch conc. wässrige unterchlorige Säure zersetzt

das Gas unter Licht- und Wärmeentwicklung und Auftreten von Stickstoff und Chlor. Wässriges Ammoniak, unter beständigem Abkühlen zu wässriger unterchloriger Säure gefügt, liefert Stickgas und Chlorstickstoff. BALARD. S. auch I, 2, 356. — e. Unterchlorsäure (I, 2, 365) liefert mit Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur Stickstoff, Salmiak und chlors. Ammoniak. STADION. — f. Ein Gemenge von Stickoxydul mit Ammoniak, $^1/_7$ bis höchstens $^3/_4$ Ammoniak haltend, verpufft durch den elektrischen Funken zu Wasser, Stickstoff, Sauerstoff und bei überschüssigem Stickoxydul wenig Untersalpetersäure. W. HENRY., BISCHOF (*Schw.* 43, 257). — g. Auch das mit der passenden Menge Stickoxyd gemengte Ammoniak verpufft durch den elektrischen Funken zu ähnlichen Producten. W. HENRY. Bei gewöhnlicher Temperatur vermindert sich ein Gemenge gleicher Maße Ammoniak und Stickoxyd in einem Monate um die Hälfte, ohne noch völlig zersetzt zu sein; es hat sich Stickgas und wahrscheinlich auch Stickoxydul gebildet. Wässriges Ammoniak erzeugt in Berührung mit Stickoxyd ebenfalls Stickoxydul. GAY-LUSSAC. — h. Das Ammoniakgas zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur schnell und heftig mit tropfbarer oder gasförmiger Untersalpetersäure unter Entwicklung von Stickstoff und Stickoxyd. DULONG. Möglichst trocken und luftfrei zersetzen sich beide Gase beim Zusammentreten unter starker Wärmeentwicklung in Stickgas, Wasser und salpetrigs. Ammoniak; auch erhält man wegen Bildung von Wasser und nicht völliger Abwesenheit von Luft eine Spur Stickoxydul und salpeters. Ammoniak. SOUBEIRAN (*J. Pharm.* 13, 329). Wohl so: $8H^3N + 3N^2O^4 = 2H^4N.O.NO + 8H^2O + 10N$. — i. Mit wasserfreier Kohlensäure bildet das Ammoniak carbamins. Ammoniumoxyd und bei höherer Temperatur Carbamid oder Harnstoff. $2H^3N + CO^2 = H^4N.O.CO.NH^2$ (carbamins. Ammoniumoxyd) und $4H^3N + 2CO^2 = H^2N.CO.NH^2$ (Harnstoff) $+ (H^4N)^2.O^2.CO$. — Es erzeugt mit wasserfreier Phosphorsäure Pyrophosphordiaminsäure, H. SCHIFF, mit schwefliger Säure trocken zweifach-schwefligs. Ammon oder Sulfitammon, mit Schwefelsäureanhydrid pyrosulfamins. oder sulfamins. Ammoniumoxyd. Siehe diese Verbindungen.

5. a. Der Schwefelkohlenstoff löst sich sehr reichlich in mit Ammoniakgas gesättigtem absolutem Weingeist. Die Auflösung bleibt auch bei großem Ueberschuß des Schwefelkohlenstoffs alkalisch; sie wird auch bei Luftabschluß schnell gelb, braun und nach Schwefelwasserstoff riechend. Nach 10 bis 30 Minuten setzt sie gelbe federförmige Krystalle von Ammoniumsulfocarbonat ab, hierauf glänzendere Krystalle von sulfocarbamins. Ammoniak, während sich die des ersteren Salzes vermindern. ZEISE. Bei gewissen Mischungsverhältnissen erscheinen nur Krystalle von sulfocarbamins. Ammoniak (s. dieses). E. MULDER. Die übrige weingeistige Flüssigkeit hält noch viel sulfocarbamins. Ammoniak und Mehrfach-Schwefelammonium gelöst, welches bei der Destillation und beim Aussetzen an die Luft in verdampfendes Schwefelammonium, in herauskrystallisirenden Schwefel und in eine zurückbleibende Lösung von Schwefelcyanammonium zerfällt. ZEISE (*Schw.* 41, 98; *Berzel. J. B.* 4, 96). Das Ammoniumsulfocarbonat ist ZEISE's hydrothiocarbons. Ammoniak, das sulfocarbamins. Ammoniak sein hydrothion-schwefelblausaures. Somit werden beim Einwirken von weingeistigem Ammoniak auf Schwefelkohlenstoff Ammoniumsulfocarbonat, Schwefelcyanammonium und sulfocarbamins. Ammoniak erzeugt, und zwar entstehen nach DEBUS (*Ann. Pharm.*

73, 26; *J. B.* 1849, 350) diese Producte gleichzeitig, die ersteren beiden besonders bei warmer conc. Lösung und vorherrschendem Ammoniak; letzteres, falls der absolute Weingeist weniger Ammoniak hält, der Schwefelkohlenstoff vorherrscht und die Temperatur 10 bis 15° beträgt. Bildung des Ammoniumsulfocarbonats und Schwefelcyanammoniums: $2CS^2 + 4H^3N = (H^4N)^2.S^2.CS + H^4N.S.CN$; — des sulfocarbamins. Ammoniaks: $CS^2 + 2H^3N = H^4N.S.CS.NH^2$ Die spätere Abnahme des Ammoniumsulfocarbonats, die Zunahme von sulfocarbamins. Ammoniak und Bildung von Schwefelammonium ist vielleicht durch Einwirkung von Ammoniak auf Ammoniumsulfocarbonat zu erklären. Zeise. $(H^4N)^2.S^2.CS + 2H^3N = H^4N.S.CS.NH^2 + (H^4N)^2.S$. Diese Annahme wird durch die entsprechende Umwandlung des gesättigten kohlens. Ammoniaks in carbamins. (I, 2, 513) sehr wahrscheinlich. Kr. — Durch Einleiten von Ammoniakgas verwandelt sich Schwefelkohlenstoff unter langsamer Absorption in ein schwach gelbes, im trocknen Zustande sublimirbares, nicht krystallisches Pulver, welches begierig Wasser anzieht, unter erst pomeranzengelber (vom Ammoniumsulfocarbonat herrührender), dann citrongelber Färbung, und sich dadurch in Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure verwandelt. Berzelius u. Marcet. Es entsteht bei Berührung von Schwefelkohlenstoff mit viel überschüssigem Ammoniakgas in 24 Stunden ein gelber, nicht unverändert sublimirbarer Absatz aus Nadeln und amorpher Substanz, dessen wässrige Lösung mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt und Schwefelcyanammonium hält. Laurent (*Ann. Chim. Phys.* [3] 22, 103; *J. B.* 1847 u. 1848, 586). Siehe auch Ch. Heys van Zouteveen (*Chem. Centr.* 1870, 821). Einwirkung von Ammoniak auf Schwefelkohlenstoffdampf, von wässrigem Ammoniak auf Schwefelkohlenstoff (I, 2, 227); Darstellung von Schwefelcyanammonium (*Suppl.* 87).

b. Das Phosphorsulfür, P^2S^3 (I, 2, 241), absorbirt das Ammoniakgas sehr langsam, so daß die Absorption erst nach einem halben Jahr beendigt ist, und bildet eine gelbliche feste Verbindung, welche hepatisch schmeckt, beim Erwärmen ohne zu schmelzen erweicht, Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoffammonium, hierauf ein Sublimat von Schwefelphosphor entwickelt und Phosphorstickstoff (vergl. unten) als poröse Masse zurückläßt. Die Verbindung hält 17,5 Proc. H^3N, 32,6 P, 49,9 S, der Formel $(H^3N)^2,P^2S^3$ entsprechend (Rechn. 17,63, 32,58, 49,79); sie wird an der Luft feucht, den Geruch nach Schwefelwasserstoff und Ammoniak entwickelnd, liefert mit Wasser phosphorigs. Ammoniak und eine Verbindung von Schwefelphosphor mit Schwefelwasserstoffammonium. Bineau (*Ann. Chim. Phys.* 70, 265; *Berzel. J. B.* 20 (2), 137).

6. a. Phosphorchlorür verschluckt Ammoniakgas sehr rasch unter Bildung weißer Nebel und starker Wärmeentwicklung, nimmt 5 At. Ammoniak [4 At., Persoz (*Ann. Chim. Phys.* 44, 321)] auf und wird, falls Erhitzung vermieden wurde, zur weißen, im anderen Falle zur bräunlichen Masse, dem *Dreifach-Chlorphosphor-Ammoniak* der 5. Aufl. dieses Handb. (I, 902). Diese Masse hält 47,31 Proc. Chlor, Rose, 32,98 Proc. Ammoniak, Persoz (Rechn. für $5H^3N,PCl^3$ 47,71 Cl, für $4H^3N,PCl^3$ 33,5 H^3N), sie löst sich langsam, aber vollständig in Wasser zu Chlorammonium und gesättigt-phosphorigs. Ammoniak. Erhitzt sich die Masse bei Absorption des Ammoniaks, oder wird nach dieser Absorption im Kohlensäurestrom erhitzt, so entweichen Ammoniak, Wasserstoff und Phosphor, während 21,27 Proc. des angewandten Chlorphosphor-Ammoniaks, also 4/5 des darin enthaltenen Phosphors, als Phospham zurückbleiben. H. Rose (*Pogg.* 24, 308; 28, 529). Vielleicht $8H^3N + 5PCl^3 = 4(HN.PN) + 15HCl + 5H + P$. — Phosphorbromür verhält sich im Ammoniakgase wie Phosphorchlorür, das entstandene weiße Pulver hält 66,9 Proc. Brom (Rechn. für $5H^3N,PBr^3$ = 67,34 Br), löst sich langsam, aber völlig

in Wasser zu phosphorigs. Ammoniumoxyd und Bromammonium und läßt beim Erhitzen im Kohlensäurestrom 13,24 bis 13,81 Proc. Phospham. H. Rose (*Pogg.* 28, 549).

b. Stark abgekühltes Phosphorchlorid absorbirt langsam hinzutretendes Ammoniak fast gar nicht, bei weniger starkem Kühlen erfolgt die Absorption unter starker Erhitzung und werden wechselnde Mengen Ammoniak aufgenommen, so daß die entstehende Masse, das *Phosphorchlorid-Ammoniak* (I, 903 der 5. Aufl.) zwischen 55,94 und 73,55 Proc. schwankende Mengen Chlor enthält. H. Rose. Das Product hält Chlorammonium, auch wenn es bei guter Abkühlung gebildet ist, fertig gebildet. Liebig u. Wöhler (*Ann. Pharm.* 11, 139). Es ist ein Gemenge von Chlorophosphamid, $(H^2N)^2.PCl^3$, und Salmiak, nach der Gleichung $2H^3N + PCl^5 = (H^2N)^2.PCl^3 + 2HCl$, oder $4H^3N + PCl^5 = (H^2N)^2.PCl^3 + 2H^4N.Cl$ gebildet; leitet man das Ammoniak über ein langes und weites Glasrohr füllendes Phosphorchlorid, so entweicht Salzsäuregas. Gerhardt (*Ann. Chim. Phys.* [3] 18, 188). Aus diesem nicht trennbaren Gemenge von Chlorophosphamid und Salmiak entstehen: α. beim Erhitzen ohne Zutritt von Feuchtigkeit, daher auch beim Erhitzen von Phosphorchlorid im Ammoniakgase, Phospham. Davy. Rose. $(H^2N)^2.PCl^3 = HN.PN + 3HCl$. Gerhardt. — β. Beim Behandeln mit Wasser Phosphamid. Liebig u. Wöhler. Gerhardt. $(H^2N)^2.PCl^3 + H^2O = H^2N.PO.NH + 3HCl$. Gerhardt. — γ. Beim Behandeln des Chlorophosphamids mit Wasser und darauf folgendem Erhitzen des getrockneten Phosphamids entsteht Phosphornitryl; falls Feuchtigkeit zugegen, werden Metaphosphorsäure und Ammoniak gebildet. Gerhardt. — Endlich wird beim Einwirken von Ammoniak auf Phosphorchlorid auch Chlorphosphorstickstoff gebildet, Liebig u. Wöhler, und zwar sowohl bei Anwendung trocknen wie feuchten Ammoniaks. Gladstone.

c. Phosphoroxychlorid erwärmt sich bei langsamem Zuleiten von Ammoniak und wird zur festen weißen Masse, welche bei Anwendung völlig trocknen Ammoniaks und bei vollständigem Sättigen ein Gemenge von Salmiak und in Wasser unlöslichem Phosphortriamid ist. $PO.Cl^3 + 6H^3N = (H^2N)^3.PO + 3H^4N.Cl$. Schiff. Bei 0° nimmt Phosphoroxychlorid zunächst 22,15 Proc. oder 2 At. Ammoniak auf, indem sich ein festes weißes Gemenge von Amidophosphoroxychlorid und Chlorammonium bildet ($PO.Cl^3 + 2H^3N = H^2N.PO.Cl^2 + H^4N.Cl$); dieses entwickelt nach einigem Stehen wieder den Geruch nach Phosphoroxychlorid, nimmt bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei 100° nochmals 2 At. Ammoniak auf und geht dadurch in ein Gemenge von Diamidophosphoroxychlorid und Salmiak über. $PO.Cl^3 + 4H^3N = (H^2N)^2.PO.Cl + 2H^4N.Cl$. Diese nicht unverändert isolirbaren Amidophosphoroxychloride zerfallen α. beim Erhitzen für sich in Phosphornitryl und Salzsäure oder Salmiak: $H^2N.PO.Cl^2 = N.PO + 2HCl$ und $(H^2N)^2.PO.Cl = N.PO + H^4N.Cl$. — β. Beim Erhitzen mit Salmiak, daher auch beim Erhitzen des mit Ammoniak gesättigten Phosphoroxychlorids auf 100 bis 220°, und Behandeln mit Wasser unter Bildung von Pyrophosphortriaminsäure, welche vielleicht aus dem Diamidophosphoroxychlorid erzeugt ist: $2(H^2N)^2.PO.Cl + 2H^2O = H.O.P^2O^3.(NH^2)^3 + HCl + H^4N.Cl$ — γ. Beim Behandeln mit Wasser unter Bildung von Pyrophosphordiaminsäure und wenig Amidotetraphosphorsäure: $2(H^2N.PO.Cl^2) + 3H^2O = H^2.O^2.P^2O^3.(NH^2)^2 + 4HCl$ und $2(H^2N)^2.PO.Cl + 3H^2O = H^2.O^2.P^2O^3.(NH^2)^2 + 2H^4N.Cl$. Gladstone. — Vollständige Entfernung des Chlors und Bildung von Phosphortriamid gelang Gladstone nicht.

d. Läßt man auf kleine Mengen Schwefelchlorid, welche sich in dem geräumigen Gefäße befinden, kalt gehaltenes Ammoniakgas langsam einwirken, so entstehen braunrothe, oder bei mehr Ammoniak hellcitrongelbe Flocken, welche auf 1 At. Schwefelchlorid 2 und 4 At. Ammoniak halten

SOUBEIRAN's *Chlorure de soufre ammoniacal* und *biammoniacal*. S. beim Chlorschwefelstickstoff. Es entstehen auch bei gemäßigter Einwirkung des Ammoniaks von Anfang an Gemenge, und zwar zunächst von Salmiak, Schwefelchlorür und Chlorschwefelstickstoff ($5SCl^2 + 8H^3N = 6H^4N.Cl + S^2Cl^2 + N^2S^2,SCl^2$ oder $9SCl^2 + 16H^3N = 12H^4N.Cl + 2S^2Cl^2 + 2N^2S^2,SCl^2$), bei weiterer Einwirkung des Ammoniaks von Salmiak, Schwefelstickstoff und Schwefel ($3SCl^2 + 8H^3N = 6H^4N.Cl + N^2S^2 + S$); bei Gegenwart von Feuchtigkeit oder beim Erwärmen werden auch in Schwefelkohlenstoff unlöslicher Schwefel und Sulfitammon gebildet. Leitet man Ammoniak zu Schwefelchlorid, welches in 8 bis 10 Th. Schwefelkohlenstoff gelöst ist, so scheidet sich roth oder braun gefärbter Salmiak aus, während Schwefel und Schwefelstickstoff gelöst bleiben. FORDOS u. GÉLIS. Beim Eintropfen in Ammoniakwasser erzeugt Schwefelchlorid unter heftiger Erhitzung und Bildung dicker Dämpfe, aber ohne Gasentwicklung unterschwefligs., schwefels. Ammoniak, Chlorammonium, etwas suspendirten Schwefel und eine braunrothe knetbare Materie, SOUBEIRAN's *Chlorschwefelammoniak mit Schwefelstickstoffammoniak*, $4H^3N, N^2S^3,SCl^2$ (I, 912 der 5. Aufl.). Letztere wird unter Wasser gelb, giebt an das Wasser unterschwefligs. Ammoniak, etwas freies Ammoniak und Chlorammonium ab, SOUBEIRAN; der unlösliche Antheil ist ein durch Schwefelkohlenstoff zerlegbares Gemenge von viel krystallisirbarem Schwefel, etwas Schwefelstickstoff, von in Schwefelkohlenstoff unlöslichem Schwefel, zuweilen auch von Chlorschwefelstickstoff und Chlorammonium. GREGORY's Schwefelstickstoff mit größerem Schwefelgehalt, NS^6 (I, 868 der 5. Aufl.), welchen GREGORY neben Schwefel aus dieser gelben Masse durch kochenden Weingeist auszog, wird nicht erhalten. FORDOS u. GÉLIS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 32, 385; *J. B.* 1851, 314). — Schwefelchlorür bildet im Ammoniakgase nach MARTENS die Verbindung $4H^3N,S^2Cl^2$ (*Halb-Chlorschwefelammoniak*, I, 904 der 5. Aufl.), welche sich in absolutem Weingeist löst, mit Wasser in Schwefel, unterschwefligs. Ammoniak und Chlorammonium zersetzt; nach FORDOS u. GÉLIS wird Schwefelchlorür durch Ammoniak wie Schwefelchlorid, doch unter Abscheidung von mehr Schwefel zersetzt.

e. Leitet man Ammoniak in erkältetes Chlorthionyl, so entstehen weiße Salmiaknebel, dann gelbe Krystalle, auch färbt sich die Wandung des Kolbens grünlich und an den oberen Theilen roth. Die erzeugte gelbweiße Masse hält durch Schwefelkohlenstoff ausziehbaren Schwefelstickstoff und ein Product, welches mit Wasser in Schwefel, Schwefelstickstoff, tetrathions., trithions. Ammoniak und andere Producte zerfällt. Thionylamid, $(H^2N)^2.SO$, welches SCHIFF (*Ann. Pharm.* 102, 113) so zu erhalten glaubte, wird nicht gebildet, auch freier Schwefel nicht abgeschieden, aber vielleicht Chlorschwefelstickstoff, aus dem obige Producte durch Wasser entstehen. A. MICHAELIS (*Zeitschr. Chem.* [2] 6, 460).

f. Sättigt man (mit Zweifach-Chloräthylen gemischtes) Chlorsulfuryl (I, 2, 405) in der Kälte mit trocknem Ammoniakgase, so wird ein pulvriges weißes Gemenge von Sulfamid und Salmiak erhalten. REGNAULT. $SO^2.Cl^2 + 4H^3N = 2H^4N.Cl + (H^2N)^2.SO^2$. Das Gemenge hält 27,92 Proc. N, 6,16 H, 34,78 Cl, 31,82 SO^2 (Rechn. 27,61, 5,92, 34,91, 31,56). Es ist zerfließlich, löst sich in Wasser und Weingeist sehr leicht und läßt sich durch Krystallisation nur unvollständig trennen. Chlorplatinwasserstoffsäure fällt aus dem Gemenge die Hälfte des Ammoniaks, Chlorbarium fällt bei gewöhnlicher Temperatur auch im Laufe eines Jahres nichts, es fällt bei Siedhitze und Zusatz von Salzsäure etwa die Hälfte des Schwefels, erst beim Abdampfen allen Schwefel als schwefels. Baryt. Auch nach dem Ausfällen des Chlors durch Silbersalpeter zeigt sich der Schwefel nicht, nach dem

Kochen mit Kali zeigt er sich nur zum kleinen Theil durch Baryt fällbar. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 69, 170; *J. pr. Chem.* 18, 98).

g. Leitet man zu stark erkältetem Pyrosulfurylchlorid (I, 2, 407) sehr langsam Ammoniak, so daß sich das Product nicht erhitzt, und läßt es meist gesättigt und zerrieben mehrere Monate mit Ammoniakgas in Berührung, so wird eine weiße, falls Erhitzung eintrat, eine durch Gehalt an Sulfitammon gelbe Masse mit 20,35 Proc. S, 22,24 Cl erhalten (Rechn. für $S^2O^5.Cl^2 + 4H^3N$ = 22,65 Proc. S, 25,05 Cl), das *schwefelsaure Chlorschwefel-Ammoniak* der 5. Aufl. dieses Handbuchs (I, 907). Sie liefert bei der Sublimation etwas gelbliches Sulfitammon; beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösung im Vacuum neben Vitriolöl werden Krystallrinden einerlei Art erhalten, welche lange feucht bleiben, aber nach völligem Trocknen dieselbe Zusammensetzung haben, wie die Masse vor dem Auflösen in Wasser. Die wässrige Lösung fällt aus Platinlösung Platinsalmiak, Chlorbarium fällt einen Theil der Schwefelsäure, so daß das Filtrat sich noch nach Wochen wieder trübt; Chlorstrontium fällt erst beim Kochen. Also hält die wässrige Lösung Salmiak und wasserfreies schwefels. Ammoniak. H. ROSE (*Pogg.* 44, 291; *Berzel. J. B.* 19, 203). Vielleicht so: $S^2O^5.Cl^2 + 4H^3N = 2H^4N.Cl + (H^2N)^2.S^2O^5$; und ferner $(H^2N)^2.S^2O^5 + H^2O = H^4N.O.S^2O^5.NH^2$.

h. Phosphorsulfochlorid erhitzt sich im trocknen Ammoniakgase, wird fest und nimmt 30 Proc., BAUDRIMONT, bei 0° wie bei höherer Temperatur gegen 40 Proc., GLADSTONE u. HOLMES, 60 Proc. Ammoniak auf. CHEVRIER. Also 3, 4 oder 6 Atome. Dabei werden gebildet: ein festes gelbes Product, welches beim Erhitzen Schwefelwasserstoffammonium und Salmiak ausgiebt und einen festen, durch Salpetersäure kaum angreifbaren Rückstand läßt, BAUDRIMONT; eine weiße zusammengebackene Masse, welche sich in Wasser zu Salmiak und Thiophosphodiaminsäure löst, GLADSTONE u. HOLMES; es wird unlösliches Sulfophosphortriamid gebildet. H. SCHIFF. CHEVRIER. — Mäßig verdünntes Ammoniakwasser zersetzt Phosphorsulfochlorid unter Bildung von Thiophosphaminsäure, GLADSTONE u. HOLMES; bei überschüssigem Ammoniakwasser unter Bildung von schwefelphosphors. Ammoniak. CHEVRIER. — Phosphorsulfobromid zersetzt sich mit (wässrigem?) Ammoniak in der Kälte schwierig, in der Hitze leicht unter Bildung von Schwefel, Schwefelammonium, phosphorigs. und phosphors. Ammoniak. MICHAELIS (*Deutsche Ges. Ber.* 4, 777).

Zersetzung des Ammoniaks durch Selenchlorid und Selenoxychlorid s. I, 2, 414 u. 415, durch Borchlorid s. unter Stickstoff und Bor, durch Fluorbor unter Stickstoff und Fluor, durch Chlor- und Fluorsilicium s. beim Silicium.

7. Einige Metalle werden durch Glühen im Ammoniakgase in Stickstoffmetalle verwandelt [Magnesium, Eisen (III, 364)], oder bewirken bei höherer Temperatur ein Zerfallen des Ammoniaks in Stickstoff und Wasserstoff (I, 2, 494). Andere gehen beim Erhitzen im Ammoniakgase in Metallamide über (Kalium, Natrium). — Mit vielen Metalloxyden zersetzt sich das Ammoniakgas, oft schon unter der Glühhitze, in Wasser, Stickgas, reducirtes Metall oder sauerstoffärmeres Oxyd, zum Theil unter Auftreten von Stickoxyd oder Untersalpetersäure (I, 2, 472); in anderen Fällen werden dabei Stickstoffmetalle (Titan-, Eisen-, Kupferoxyd), in noch anderen stickstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltige Metallverbindungen erzeugt (Wolframsäure, Quecksilberoxyd). Verhalten gegen Uebermangansäure (I, 2, 472), gegen schwefels. Bleioxyd (III, 237). Wässriges Ammoniak zersetzt Nickelsesquioxyd

schon in der Kälte unter Bildung von Stickgas und Nickeloxydul. Tupputi. Fleischer (*J. pr. Chem.* [2] 2, 49).

Verbindungen. α. *Wässriges Ammoniak* oder *Ammoniakwasser.* — *Wässriges Ammoniumoxydhydrat, Liquides Ammoniak, Salmiakgeist, Aetzammoniak, Spiritus salis ammoniaci causticus s. cum calce viva paratus.* — Das Ammoniakgas wird vom Wasser schnell und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung verschluckt; Eis verschluckt das Gas schnell unter Schmelzung und Temperaturerniedrigung. Wasserdampf mischt sich bei 100° mit Ammoniakgas derselben Temperatur ohne Contraction; also bildet sich dabei kein Ammoniumoxydhydrat. Playfair u. Wanklyn (*Chem. Soc. Qu. J.* 15, 142; *J. B.* 1861, 25).

Darstellung. Man bringt in abwechselnden Schichten in ein gußeisernes Entwicklungsgefäß 1. eine gesiebte Mischung von 13 Pfd. Salmiak und 7 Pfd. schwefels. Ammoniak; 2. 20 Pfd. Kalk, der zuvor mit 8 Pfd. Wasser zu pulvrigem Hydrat gelöscht und erkaltet ist, mischt, übergießt mit 16 Pfd. Wasser, mischt nochmals und verschließt den Apparat mit dem dazu gehörigen Deckel, dessen bleiernes Ableitungsrohr von 30 Mm. lichter Weite das entweichende Gas in ein gußeisernes Waschgefäß führt, von dem aus es in eine als Verbindung dienende tubulirte Vorlage und durch einen Röhrenkühler in das Absorptionsgefäß gelangt. Dieses enthält 21 Liter Wasser, welches während der Operation kalt gehalten wird und sich dabei auf etwa 30 Liter ausdehnt. Man erhitzt 5 bis 6 Stunden oder so lange noch Gasblasen in das Wasser der Vorlage eintreten und bis weiße Nebel sichtbar werden, dann nicht mehr oder doch nur nachdem die Vorlage gewechselt ist. So erhält man gegen 84 Proc. von dem in den angewandten Salzen enthaltenen Ammoniak als Ammoniakwasser von 11,1 Proc.; 1¼ Proc. bleiben im Rückstande, etwa 5 Proc. gehen beim Mischen und durch unvollständige Absorption verloren, gegen 10 Proc. bleiben vom Wasser der Waschflasche absorbirt oder werden erst bei längerem und stärkerem Feuer als unreines Ammoniakwasser erhalten. — Höhe des Entwicklungsgefäßes 63, Durchmesser 47, Oeffnung 18 Cm. Bei gleichzeitiger Anwendung von Salmiak und schwefels. Ammoniak ist der Inhalt des Entwicklungsgefäßes nach der Operation locker, bröcklich und leichter zu entleeren, als bei Salmiak allein, andererseits erfordert die Operation weniger Wasser als bei Anwendung von schwefels. Ammoniak allein. Fresenius (*Anal. Zeitschr.* 1, 186; *J. B.* 1862, 108). Fr. Mohr (*Arch. Pharm.* [2] 58, 129; *J. B.* 1849, 258) wendet auf 4 Th. Salmiak 5 Th. Kalk und 4 Th. Wasser an, bei gleichen Theilen Salmiak und Kalk bleiben nach ihm 10 Proc. des Salmiaks, bei ½ Th. Kalk und 1 Th. Salmiak 20 Proc. unzersetzt. Andere Vorschriften wenden meist viel mehr Wasser (auf 1 Th. Salmiak 3 bis 4 Th.) an, und haben den Nachtheil, daß die Mischung leicht übersteigt, auch den, daß mit dem Ammoniak viel Wasserdampf übergeht, dessen Verdichtung und Abkühlung die Arbeit erschwert. Dagegen ist dabei der Inhalt des Entwicklers leichter zu entleeren und bei Anwendung von Glaskolben die Gefahr des Reißens geringer. — Harms (*Arch. Pharm.* [2] 86, 282) erhitzt ein Gemenge von 1 Th. käuflichem kohlens. Ammoniak mit 2 bis 3 Th. Kalkhydrat, welches noch mit Kalkhydrat überschichtet ist.

Das wässrige Ammoniak, besonders das käufliche, kann enthalten: kohlens. Ammoniak, durch Erwärmen mit Kalkwasser zu entdecken, Salmiak, feuerbeständige Stoffe, Schwefelcyanammonium und brenzliche Stoffe. Letztere bewirken, daß das Ammoniakwasser beim Uebersättigen mit Essigsäure gelb, mit Salzsäure roth wird und werden nach E. Schering (*Arch. Pharm.* [2] 146, 251) durch Destillation mit 1 bis 3 Proc. übermangans. Kali entfernt. S. auch Stas' Reinigungsweise des Salmiaks.

Das wässrige Ammoniak ist eine farblose Flüssigkeit, welche wie Ammoniakgas riecht und brennend scharf schmeckt. Es gefriert in conc. Gestalt erst bei —38 bis 41° zu glänzenden biegsamen Nadeln, bei —49° zu einer (grauen) gallertartigen Masse, wobei es fast ganz geruchlos wird.

Fourcroy u. Vauquelin. — Wasser von 0° absorbirt bei 0,76 M. Druck nach Sims 1177,3, nach Roscoe u. Dittmar 1146, nach Carius 1049,6 Maß Ammoniakgas; bei 0° und verändertem Druck ist die Absorption dem Druck nicht proportional, vielmehr wird von 0 bis zu 1 M. Quecksilber die Zunahme an absorbirter Gasmenge bei wachsendem Druck kleiner, zwischen 1 und 2 M. Druck größer, als das Henry-Bunsen'sche Gesetz verlangt. Roscoe u. Dittmar. Bei steigender Temperatur nähert sich die Löslichkeit dem Gesetze und folgt ihm bei 100°. Sims. Es absorbirt 1 Gr. Wasser bei 0° G Gr. Ammoniak, wenn der Partialdruck des trocknen Gases P Metern Quecksilber entspricht:

Nach Roscoe u. Dittmar (*Ann. Pharm.* 112, 349; *J. B.* 1859, 117).

P.	G.	P.	G.	P.	G.	P.	G.
0,00	0,000	0,3	0,515	0,9	0,968	1,5	1,526
0,05	0,175	0,4	0,607	1,0	1,037	1,6	1,645
0,10	0,275	0,5	0,690	1,1	1,117	1,7	1,770
0,15	0,351	0,6	0,768	1,2	1,208	1,8	1,906
0,20	0,411	0,7	0,840	1,3	1,310	1,9	2,046
0,25	0,465	0,8	0,906	1,4	1,415	2,0	2,195

Desgleichen zwischen 0 und 100° nach Sims (*Ann. Pharm.* 118, 345; *J. B.* 1861, 55).

P.	G bei 0°.	20°.	40°.	P.	G bei 0°.	20°.	40°.	100°.
0,00	0,199	0,119	—	0,7	0,850	0,492	0,320	0,068
0,1	0,280	0,158	0,064	0,8	0,937	0,535	0,349	0,078
0,2	0,421	0,232	0,120	0,9	1,029	0,574	0,378	0,088
0,3	0,519	0,296	0,168	1,0	1,126	0,613	0,404	0,096
0,4	0,606	0,353	0,211	1,1	1,230	0,651	0,425	0,106
0,5	0,692	0,403	0,251	1,2	1,336	0,685	0,445	0,115
0,6	0,770	0,447	0,287	1,3	1,442	0,722	0,463	0,125
				1,4	1,549	0,761	0,479	0,135
				1,5	1,656	0,801	0,493	—
				1,6	1,758	0,842	0,511	—
				1,7	1,861	0,881	0,530	—
				1,8	1,966	0,919	0 547	—
				1,9	2,070	0,955	0,565	—
				2,0	—	0,992	0,579	—

Bei einem Barometerstande von 0,76 M. beeinflußt die Temperatur die Absorption des Ammoniaks durch Wasser in der Weise, daß 1 Gr. Wasser absorbirt bei t° nach Roscoe u. Dittmar (RD) und nach Sims (S).

t.	Gr. Ammoniak.		t.	Gr. Ammoniak.		t.	Gr. Ammoniak.	
	RD.	S.		RD.	S.		RD.	S.
0	0,875	0,899	24	0,474	0,467	48	0,244	0,294
2	0,833	0,853	26	0,449	0,446	50	0,229	0,284
4	0,792	0,809	28	0,426	0,426	52	0,214	0,274
6	0,751	0,765	30	0,403	0,408	54	0,200	0,265
8	0,713	0,724	32	0,382	0,393	56	0,186	0,256
10	0,679	0,684	34	0,362	0,378	58	—	0,247
12	0,645	0,646	36	0,343	0,363	60	—	0,238
14	0,612	0,611	38	0,324	0,350	70	—	0,194
16	0,582	0,578	40	0,307	0,338	80	—	0,154
18	0,554	0,546	42	0,290	0,326	90	—	0,114
20	0,526	0,518	44	0,275	0,315	98	—	0,082
22	0,499	0,490	46	0,259	0,304	100	—	0,07[illegible]

Gehalt und spec. Gew. wässriger Lösungen von Ammoniak bei 14°.
Nach Carius (*Ann. Pharm.* 99, 164; *J. B.* 1856, 309).

Proc. Amm.	Spec. Gew.	Proc. Amm.	Spec. Gew.	Proc. Amm.	Spec. Gew.	Proc. Amm.	Spec. Gew.	Proc. Amm.	Spec. Gew.	Proc. Amm.	Spec. Gew.
36	0,8844	30	0,8976	24	0,9133	18	0,9314	12	0,9520	6	0,9749
35	0,8864	29	0,9001	23	0,9162	17	0,9347	11	0,9556	5	0,9790
34	0,8885	28	0,9026	22	0,9191	16	0,9380	10	0,9593	4	0,9831
33	0,8907	27	0,9052	21	0,9221	15	0,9414	9	0,9631	3	0,9873
32	0,8929	26	0,9078	20	0,9251	14	0,9449	8	0,9670	2	0,9915
31	0,8953	25	0,9106	19	0,9283	13	0,9484	7	0,9709	1	0,9959

Tabellen von Dalton (*N. Syst.* 2, 230), H. Davy (*Elem.* 1, 241), Ure (*Schw.* 32, 58), Richter (*Stöchiometrie* 3, 233), Griffin (*Chem. Soc. Qu. J.* 3, 206; *J. B.* 1850, 291) zeigen namentlich für die höheren Ammoniakgehalte große Abweichungen von einander und von Carius' Tabelle. S. die ersteren drei Tabellen auch in der 5. Aufl. d. Handb. (I, 848).

Concentrirtes wässriges Ammoniak leitet den elektrischen Strom so schlecht wie reines Wasser; durch Zusatz von wenig schwefels. Ammoniak wird es leichter zersetzbar und liefert an der Kathode 3 bis 4 Maß Wasserstoff auf 1 Maß an der Anode auftretendes Stickgas, dem eine kleine veränderliche Menge Sauerstoff beigemengt ist. Faraday. Mit Eisenelektroden giebt conc. wässriges Ammoniak reines Stickgas am positiven, Wasserstoff am negativen Pol; mit der dreifachen Wassermenge gemischt, entwickelt es auch Sauerstoff und bildet Eisenoxyd. Hisinger u. Berzelius. — Befindet sich wässriges Ammoniak in einer Röhre über Quecksilber, welches durch einen Platindrath mit dem negativen Pol verbunden ist, während das Platin des positiven Pols in das Ammoniak taucht, so entwickelt sich am positiven Pol Sauerstoff, am negativen Pol wird Ammoniumamalgam gebildet. Berzelius u. Pontin (*Gilb.* 36, 260).

β. Mit den Säuren, mit denen es die *Ammoniaksalze* bildet, und zwar vereinigt sich das Ammoniak 1. mit den Wasserstoffsäuren ohne Austritt oder Zutritt von Wasser. Diese Verbindungen lassen sich betrachten: a. Als molekulare Verbindungen der Säure mit dem Ammoniak H^3N,HCl, *chlorwasserstoffsaures Ammoniak*. — b. Als Verbindungen des Ammoniums, eines metallartigen Radicals von 1 At. Stickstoff mit 4 At. H mit Chlor, Brom, Jod, $H^4N.Cl$, *Chlorammonium*. — 2. Mit den Hydraten der Sauerstoffsäuren vereinigt sich das Ammoniak ohne Austritt von Wasser, oder das im Ammoniakwasser vorausgesetzte Ammoniumoxydhydrat, $H^4N.O.H$, nach den Regeln, welche für die Vereinigung von Oxydhydraten mit Säurehydraten allgemein gelten. $H^4N.O.H + H.O.NO^2 = H^4N.O.NO^2 + H.O.H$. — $2H^4N.O.H + H^2.O^2.SO^2 = (H^4N)^2.O^2.SO^2 + 2H.O.H$. — $3H^4N.O.H + H^3.O^3.PO = (H^4N)^3.O^3.PO + 3H.O.H$. *Salpetersaures, gesättigtes schwefelsaures* und *phosphorsaures Ammoniumoxyd*. — Kane betrachtete das Ammoniak als *Wasserstoffhydramid* H,H^2N oder H,Ad.

Man erhält die Ammoniaksalze, Ammoniumoxydsalze durch Zusammenbringen von Ammoniak, wässrigem oder kohlens. Ammoniak mit den Säuren. Flüssiges Ammoniak, bei —65° zu 20 Cubicc. auf viel Vitriolöl gegossen, mischt sich nicht und wirkt erst allmählich mit wenig Heftigkeit. Loir u. Drion (*Bull. soc. chim.* 1860, 186). — Beim Neutralisiren von wässrigem Ammoniak mit Säuren findet Contraction statt. Thomson (*Deutsche Ges. Ber.* 4, 308). Auch fällt das Ammoniak aus den Auflösungen der Thonerdesalze, der Salze der Erden, des Chrom-

oxyds, Eisenoxyds, Indiumoxyds, Bleioxyds, Wismuthoxyds die Oxydhydrate oder basische Salze unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniaksalzen. In anderen Fällen werden Ammoniakdoppelsalze, in noch anderen Fällen Verbindungen von Metallammoniaken erzeugt. Die löslichen Salze des Baryts, Strontians und Kalks, welche wässriges Ammoniak nicht fällt, werden durch kohlens. Ammoniak unter Bildung von Ammoniaksalzen zerlegt.

Die Ammoniaksalze sind krystallisirbar, isomorph mit den Kalisalzen, farblos, falls die Säure ungefärbt ist; sie reagiren schwach sauer, neutral oder alkalisch und schmecken meistens stechend salzig. Kohlens., bors., gesättigtes orthophosphors. Ammoniak und Schwefelammonium riechen bei gewöhnlicher Temperatur ammoniakalisch. Die Haloidsalze des Ammoniums, sowie die Sauerstoffsalze mit flüchtiger Säure verflüchtigen sich im Feuer ohne Rückstand und einige von ihnen (Chlorammonium u. a.) anscheinend unzersetzt; diejenigen mit nicht oder schwer flüchtiger Säure lassen entweder unzersetzte Säure [Phosphorsäure (vergl. jedoch I, 2, 126 unten), Borsäure], oder das Ammoniak wirkt unter Bildung von Wasser und Stickgas reducirend auf die Säure (Chromsäure, Schwefelsäure). Noch andere Ammoniumoxydsalze, besonders die der organischen Säuren, erzeugen beim Erhitzen unter Austritt von Wasser Amide oder Nitrile. Salpetrigs. Ammoniumoxyd zerfällt in Stickstoff und Wasser, salpeters. bildet Stickoxydul, kohlens. carbamins. Ammoniumoxyd und Harnstoff, essigs., benzoes. erzeugen Acetamid und Benzamid, oder bei weitergehender Wasserbildung Acetonitril und Benzonitril; oxals. Ammoniumoxyd bildet Cyan, ameisens. Cyanwasserstoffsäure.

Die wässrige Lösung des Salmiaks zerfällt bei der Elektrolyse in Chlor am positiven Pol und in Wasserstoff und Ammoniak, welche am negativen Pol auftreten. Hisinger u. Berzelius. Setzt man eine aus Salmiak geformte befeuchtete Schale auf ein mit dem positiven Pol verbundenes Platinblech und füllt sie mit Quecksilber, in welches der negative Pol taucht, so schwillt das Quecksilber, unter Entwicklung von Chlor an der positiven Platinplatte, zu Ammoniumamalgam vom fünffachen Volum an und seine Vegetationen fressen sich in den Salmiak hinein. Beim Oeffnen der Kette fällt das Amalgam sogleich zu laufendem Quecksilber zusammen. Aehnlich verhält sich eine befeuchtete Schale von kohlens. Ammoniak mit Quecksilber gefüllt. H. Davy (*Gilb.* 33, 247). Seebeck (*N. Gehl.* 5, 482). — Wässriges schwefels. Ammoniak zerfällt am negativen Pol in Wasserstoff und freies Ammoniak, am positiven Pol wird (bei Anwendung von Eisenelektroden) schwefels. Eisenoxyd gebildet und erst später Sauerstoff entwickelt. Hisinger u. Berzelius. Die Gase halten keinen freien Stickstoff. Bourgoin (*Bull. soc. chim.* [2] 11, 39; 12, 439; *J. B.* 1869, 152). — Salpeters. Ammoniak liefert im geschmolzenen Zustande an der Kathode Wasserstoff mit wenig Stickstoff, im gelösten Zustande an der Anode Sauerstoff, an der Kathode Wasserstoff, zuweilen mit etwas Stickstoff. Faraday. In wässrigem salpeters. Ammoniak entwickelt der positive Eisendrath Sauerstoff, oxydirt und löst sich, der negative Eisendrath entwickelt kein Gas, doch sammelt sich um ihn Ammoniak. Hisinger u. Berzelius.

Viele Ammoniaksalze, selbst der Salmiak, verlieren bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft und vorzüglich beim Abdampfen ihrer wässrigen Lösung einen Theil des Ammoniaks. So verhalten sich nach Gladstone (*J. B.* 1859, 118) auch schwefels., oxals. und citrons., nach Brücke (*Wien. Akad. Ber.* 57 [2], 20; *Chem. Centr.* 1868, 376; *J. B.* 1868, 869) auch salpeters. Ammoniak und die Ammoniaksalze vieler organischer Säuren. S. auch kohlens., phosphors. Ammoniak und Chlorammonium. — Fixe Alkalien, Erdalkalien, Bleioxyd und andere nach

der Formel M^2O oder MO zusammengesetzte Basen entwickeln beim Zusammenreiben mit festen, oder beim Vermischen mit wässrigen Ammoniaksalzen das Ammoniak, welches durch den Geruch, sein Verhalten gegen Curcuma- und geröthetes Lackmuspapier, sowie dadurch zu erkennen ist, daß ein mit flüchtigen Säuren benetzter Glasstab weiße Nebel über dem Gemenge erzeugt. Die Sesquioxyde zersetzen die wässrigen Ammoniaksalze nicht, aber beim Glühen mit Salmiak bilden einige von ihnen Chlormetall, wohl unter gleichzeitigem Auftreten von Ammoniak. S. I, 2, 422. Einige borsaure, gesättigte und $^2/_3$-gesättigte phosphors. Salze, gelbes chroms. Kali und andere chroms. Salze entwickeln beim Kochen mit wässrigen Ammoniaksalzen Ammoniak. Bolley (*Ann. Pharm.* 68, 122). Woodcock (*Chem. Soc.* [2] 9, 785). Ein Gemenge von Kalk und Schwefel entwickelt flüchtige Schwefelleber. S. Stickstoff und Schwefel. — Mit Eisen, Zink, am besten mit Zinkeisen in Berührung entwickeln die wässrigen Ammoniaksalze bei gewöhnlicher Temperatur oder rascher bei 40° Wasserstoff, von dem bei Anwendung von schwefels. Ammoniak aus 63 Gr. mehr als 12 Liter erhalten werden. Nur salpeters. Ammoniak entwickelt Stickoxydul. Lorin (*Bull. soc. chim.* [4] 4, 429; *Ann. Pharm.* 139, 372; *J. B.* 1865, 124).

Die einfachen Ammoniaksalze sind meist in Wasser leicht löslich. Ihre nicht zu verdünnte Lösung giebt krystallisch-körnige Niederschläge mit conc. schwefels. Thonerde (Ammoniak-Alaun), mit Chlorplatinwasserstoffsäure (Chlorplatinammonium) und je nach Art der mit dem Ammoniak verbundenen Säure nach kürzerer oder längerer Zeit, mit Weinsäure oder saurem weins. Natron. Die sehr conc. Lösung der Ammoniaksalze giebt auch mit Ueberchlorsäure und Pikrinsäure, die mäßig verdünnte mit pikrinsaurem Natron einen krystallischen Niederschlag. — Verdünnter Weingeist über gepulverten Ammoniaksalzen erhitzt und entzündet, zeigt eine blaue oder violette Flamme.

Zur Erkennung sehr kleiner Mengen von freiem oder gebundenem Ammoniak dienen noch:

1. *Quecksilberchlorid.* Es fällt aus Lösungen, welche freies oder kohlens. Ammoniak halten, selbst bei großer Verdünnung weißes Mercuriammoniumchlorid, $HgH^2N.Cl$. Noch bis zu $^1/_{200000}$ Verdünnung ist eine weiße Trübung bemerkbar. Bohlig. Neutralen Lösungen fügt man etwas Kalihydrat oder kohlens. Kali hinzu, stark alkalische oder saure Lösungen versetzt man mit Salzsäure oder Kali bis zur schwach alkalischen Reaction und läßt einen Tropfen Sublimat einfallen, wo bei Gegenwart von Ammoniak ein weißer, bei Abwesenheit von Ammoniak und Gegenwart von fixem Alkali ein gelber, bei Gegenwart von kohlens. oder borsaurem Alkali ein rother Niederschlag entsteht. Einbrodt (*J. pr. Chem.* 57, 180; *J. B.* 1852, 723). — Eine Mischung von 100 Cubicc. Wasser mit 15 Tropfen Quecksilberchlorid $^1/_{30}$, 15 Tropfen kohlens. Kali $^1/_{50}$ feste Substanz haltend, bleibt bei Luftabschluß und Abwesenheit von Ammoniak tagelang wasserhell und trübt sich bei Spuren Ammoniak. Bohlig. Dieser Zusatz von kohlens. Alkali vermehrt auch bei freiem oder kohlens. Ammoniak die Empfindlichkeit der Reaction erheblich, so daß noch $^1/_{30}$ Milliontel nachweisbar wird; der so entstehende Niederschlag ist hellgelb und hat die Zusammensetzung $HgH^2N.Cl,HgO$. Schöyen (*Anal. Zeitschr.* 2, 330; *J. B.* 1863, 169). S. auch Rehsteiner (*Anal. Zeitschr.* 7, 353; *J. B.* 1868, 868).

2. *Salpetersaures Quecksilberoxydul.* Es erzeugt mit Wasser, welches Spuren von freiem Ammoniak enthält, eine schmutzigbraune Färbung. H. Rose. J. Müller (*Arch. Pharm.* [2] 49, 28; *J. B.* 1847 u. 1848, 960).

3. *Kaliumquecksilberjodid.* Man bereitet dieses durch Auflösen von 2 Gr. Jodkalium in 5 Cubicc. Wasser, Erwärmen mit überschüssigem Quecksilberjodid, Erkälten, Verdünnen mit 20 Cubicc. Wasser und Vermischen von 20 Cubicc. der filtrirten Lösung mit 30 Cubicc. conc. Kalilauge. Diese nöthigenfalls filtrirte Lösung (Nessler's

Reagens) erzeugt in ammoniakhaltigen Flüssigkeiten einen röthlichbraunen Niederschlag, bei sehr kleinem Ammoniakgehalt eine gelbe Färbung, welche durch Ausscheidung von Tetramercurammoniumjodid, Hg^2NJ,H^2O bedingt ist. J. Nessler (*Dissertation*, Freiburg 1856; *J. B.* 1856, 408; *Fresenius' qualitative Anal.*, Braunschw. 1869, 107). Je nach der Temperatur und dem Gehalt an freiem Alkali ist die Färbung eine verschiedene. Nessler (*Anal. Zeitschr.* 7, 415). S. auch Chapman (*das.* 7, 478); Schürmann (*J. pr. Chem.* [2] 4, 374).

4. *Phosphormolybdänsäure.* Durch Fällen von molybdäns. Ammoniak mit orthophosphors. Natron, Auswaschen des gelben Niederschlages, Auflösen in warmem wässrigem kohlens. Natron, Abdampfen und Glühen, nöthigenfalls unter Zusatz von Salpetersäure, und Auflösen in Wasser wird wässrige Phosphormolybdänsäure dargestellt, welche in 10-procentiger, stark salpeters. Lösung als Reagens dient. Sie liefert mit Ammoniaksalzen erwärmt einen gelben pulvrigen Niederschlag von phosphormolybdäns. Ammoniak, welcher sich in Wasser und verdünnten Mineralsäuren nicht, in conc. Salpetersäure beim Kochen theilweis, wohl aber in Phosphorsäure, kochender Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure oder Citronsäure löst und durch Alkalien und Erdalkalien zersetzt wird. Dem Ammoniak ähnlich verhalten sich flüchtige und nicht flüchtige Pflanzenbasen, Kalisalze erzeugen nur in conc. Lösung einen Niederschlag. Sonnenschein (*J. pr. Chem.* 56, 302; *J. B.* 1852, 724. — *Ann. Pharm.* 104, 45; *J. B.* 1857, 599). Kalisalze werden aus saurer Lösung noch bei $^1/_{500}$ Verdünnung, Cäsium-, Rubidium- und Thalliumsalze werden gleichfalls gefällt. Debray (*Bull. soc. chim.* [2] 5, 404; *J. B.* 1866, 794).

5. Ammoniakhaltige Flüssigkeiten, mit Carbolsäure und hierauf mit Chlorkalk versetzt, färben sich nach einigem Stehen grün, selbst bei Spuren Ammoniak. Lex u. Schulze (*Deutsche Ges. Ber.* 4, 809).

Die Ammoniaksalze vereinigen sich überaus häufig mit anderen Salzen zu meist krystallisirbaren Doppelsalzen.

γ. Tropfbar flüssiges Ammoniak löst Kalium, Natrium, Weyl, auch Rubidium und weniger reichlich Lithium, nicht aber Aluminium, Magnesium, Indium, Thallium, Kupfer und Quecksilber, Ch. A. Seely (*Chem. News* 22, 217; 23, 169; *Chem. Centr.* 1871, 2 u. 353), und nicht Zink. Weyl. Die so entstehenden Flüssigkeiten betrachtet Seely als einfache Lösungen, Weyl als Ammoniummetalle, also als Ammoniumarten, in denen 1 (oder mehrere) At. Wasserstoff durch Metalle ersetzt sind: $K^2.(H^3N)^2$, Kaliumammonium, u. s. f.

Kalium und Natrium absorbiren unter starkem Druck zugeleitetes Ammoniakgas und zwar 1 At. Ammoniak auf 1 At. Metall. Setzt man Kalium im knieförmig gebogenen Rohr dem aus der Chlorsilberverbindung entwickelten trocknen Ammoniak aus, so schwellen die Kaliumkugeln an, lassen silberweiße Kugeln austreten, welche allmählich die Oberfläche bedecken, messinggelb, endlich kupferroth metallglänzend und flüssig werden. Beim Erkalten des Chlorsilberschenkels wird das Ammoniak resorbirt und aus dem Kaliumammonium Kalium abgeschieden, welches die Innenseite des Schenkels als Silberspiegel überzieht. Diese Rückzersetzung erfolgt im Laufe eines Tages. Natrium verhält sich dem Kalium ähnlich, doch ist die Verbindung gelblich. Wirkt viel überschüssiges Ammoniak auf Kalium, so löst sich das anfangs gebildete Kaliumammonium zur tiefblauen Flüssigkeit, welche nach Weyl Wasserstoffammonium hält und welche sich bald, ohne Kalium abzuscheiden, gelb färbt. Bei der Resorption des Ammoniaks durch Chlorsilber scheidet sich aus der gelben Flüssigkeit ein farbloser durchsichtig krystallischer Körper, der an der Luft beständig ist und sich in Wasser unter heftigem Aufbrausen und Ammoniakentwicklung löst. — Auch Kalium- und Natriumamalgam absorbiren Ammoniak, werden teigig, metallglänzend und färben sich röthlich wie Kupferbronze. Weyl. Nach Seely ist die Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak bei viel Natrium kupferroth, bei viel Ammoniak gegen Natrium schön blau und läßt bei Resorption des Ammoniaks unverändertes metallglänzendes Natrium, bei langsamem Verdunsten Natrium in schneeartigen Flocken. Krystallisirtes Natriumamalgam bleibt nach Seely im tropfbaren Ammoniak unverändert. Auch die Kaliumlösung ist bei Concentration kupferroth, bei kleinerem Kaliumgehalt blau, die Lithiumlösung ist blau.

Bringt man in den zweiten Schenkel des Chlorsilberammoniakrohrs Chlorbarium, Zinkoxyd, Kupfer-, Quecksilber- oder Silberchlorid zugleich mit nicht ganz der äquivalenten Menge Natrium, so wirkt das beim Erhitzen entwickelte Ammoniak zuerst auf diese Sauerstoff- oder Chlorverbindungen, welche es absorbiren, zu festen Massen werden und sich theilweis im verdichteten Ammoniak lösen. Hierauf wird auch das Natrium zu kupferrothem Natriumammonium gelöst, welches, über das Metallsalz fließend, sich ohne Temperaturerhöhung im Laufe von 1 bis 2 Stunden mit diesem umsetzt. Dabei geht die Farbe der Mischung in Rubin- und Purpurroth über, ohne den Metallglanz zu verlieren; es wird endlich eine tief blaue metallglänzende Flüssigkeit erhalten. Diese enthält nach WEYL die dem Natriumammonium entsprechenden Verbindungen $Ba.(H^3N)^2$, $Ag^2.(H^3N)^2$ u. s. f. Diese Ammoniummetalle entstehen nur in der Kälte; bei wenig erhöhter Temperatur tritt die Reduction der Metallsalze zwar ein, doch bildet sich statt des Ammoniummetalls Metall und flüssiges Ammoniak, auch zerlegen sich die Ammoniummetalle im Schenkel des Chlorsilberammoniakrohrs bei 12 bis 15° im Laufe eines Tages selbst dann, wenn das Chlorsilberammoniak sich in siedendem Chlorcalciumbade befindet. Ein Mal zerlegt, lassen sich die Ammoniummetalle, mit Ausnahme des Bariumammoniums, nicht regeneriren. WEYL giebt dieser Zersetzung den Ausdruck: $Na^2.(H^3N)^2 + Ba.(H^3N)^2.Cl^2 = Ba.(H^3N)^2 + 2(Na.H^3N.Cl)$.

Wendet man bei diesem Verfahren als Chlormetall Chlorammonium an, so wird WEYL's *Wasserstoffammonium* erhalten. Und zwar nimmt der Salmiak zunächst viel Ammoniak auf, löst sich in dem tropfbaren Ammoniak und wirkt zugleich auf das Natriumammonium, welches dunkelbronzefarben, dann stahlblau wird und seinen Metallglanz allmählich verliert, worauf eine tief blaue Flüssigkeit die Röhre erfüllt. Diese, nach WEYL Wasserstoffammonium, $H^4N.NH^4$ haltend, zerlegt sich im Laufe einiger Stunden in farbloses tropfbares Ammoniak, Wasserstoff und Chlornatrium. Bei Anwendung von schwefels. Ammoniak treten entsprechende Erscheinungen ein, salpeters. Ammoniak wirkt zu heftig und bewirkt Explosion. WEYL (*Pogg.* 121, 601; 123, 350; *Chem. Centr.* 1864, 603; 1865, 55; *J. B.* 1864, 163).

δ. Concentrirtes wässriges Ammoniak von 0,88 spec. Gew. vermischt sich mit gesättigtem wässrigem kohlens. Kali erst dann, wenn auf 1 Maß kohlens. Kali 30 Maß Ammoniakwasser angewandt werden. Bei 18 Maß kohlens. Kali und 15 Maß Ammoniak werden zwei nicht mischbare Flüssigkeitsschichten erhalten, welche sich bei 24-stündigem Stehen unter Absatz eines Krystallpulvers vereinigen. Trocknes kohlens. Kali wird in demselben Ammoniakwasser feucht, ohne sich zu lösen. — Auch wässriges kiesels. Natron mischt sich nicht mit starkem Ammoniakwasser; Kupfervitriol erzeugt, ohne sich zu lösen, einen blauen Niederschlag, salpeters. Kupferoxyd löst sich, worauf durch Zusatz von gesättigtem kohlens. Kali eine fast farblose Ammoniakschicht und eine tiefblaue Kalilösung erhalten wird. B. S. PROCKTOR (*Chem. News* 9, 25; *Chem. Centr.* 1864, 606; *J. B.* 1864, 162).

ε. Mit den Hydraten mehrerer schwerer Metalloxyde, wie des Zinkoxyds, Kadmiumoxyds, des Kobalt- und Nickeloxyduls, des Kupferoxyduls und -Oxyds und mit Silberoxyd bildet das wässrige Ammoniak Auflösungen; Chromoxydhydrat löst sich langsam und unvollständig in Ammoniakwasser, Eisen- und Manganoxydulhydrat lösen sich nur bei Gegenwart von Ammoniaksalzen. Auch die Lösung der übrigen genannten Oxydhydrate in wässrigem Ammoniak wird häufig durch Spuren Ammoniaksalz begünstigt. — Mit Vanadinoxyd, Uran-, Antimon-, Quecksilber-, Silber-, Gold-, Platin- und Rhodiumoxyd bildet das Ammoniak noch feste, zum Theil verpuffende Verbindungen.

Viele Metallsalze der Sauerstoffsäuren und viele Metallhaloidsalze vereinigen sich mit Ammoniak auf nassem oder auf trocknem Wege nach

bestimmten Atomverhältnissen und oft unter Wärmeentwicklung zu Verbindungen, welche keine ihrem Ammoniakgehalte entsprechende Sättigungscapacität, und von denen die beständigeren auch die Doppelzersetzungen der Ammoniumoxydsalze nicht zeigen. Von diesen Metallammoniakverbindungen verlieren einige ihr Ammoniak schon an der Luft (Jodblei-Ammoniak, III, 264), andere beim Erhitzen als solches [schwefels. Zinkoxyd mit Ammoniak (III, 38), Chlorcalcium- und Chlorsilber-Ammoniak], oder als Ammoniaksalz (Nickelchlorür-Ammoniak, schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak), wobei dann ein Theil des Metalls im reducirten Zustande zurückbleiben kann, noch andere sind (scheinbar) unzersetzt flüchtig [Zinnchlorid mit Ammoniak (III, 139), Eisenchlorid-Ammoniak zum Theil (III, 377)]. Wasser zersetzt einen Theil dieser Verbindungen, entweder unter Auflösung des Metallsalzes und Freiwerden von Ammoniak (Chlorcalcium-Ammoniak), oder unter Fällung von Oxyden, Oxydhydraten oder basischen Salzen [kohlens. Zinkoxyd-Ammoniak (III, 36), Thalliumchlorid-, Jodblei-, Eisenchlorür-Ammoniak (III, 188, 264 u. 377)]. Die Metallammoniakverbindungen des Kobalts und der Platinmetalle zeichnen sich durch größere Beständigkeit aus und werden auch durch überschüssige Säuren nicht in Metallsalz und Ammoniaksalz, durch überschüssige Basen nicht oder nur schwierig in Metalloxyd und Ammoniak zerlegt und tragen demnach den Charakter gepaarter Verbindungen. Vorzugsweise für diese letzteren Metallammoniak-Verbindungen sind folgende Auffassungen geltend gemacht worden:

1. Die Metallammoniakverbindungen sind gepaarte Verbindungen, aus Ammoniak und einem Paarling bestehend, welcher letztere beim Neutralisiren mit einer Säure nicht abgeschieden wird und nicht dazu beiträgt, die Sättigungscapacität der Base zu vermehren oder zu vermindern. So ist in dem Platodiaminchlorür (dem Chlorür von Reiset's erster Platinbase) PtN^2H^4 als unwirksamer Paarling mit $N^2H^6Cl^2$ verbunden; $PtNH^2.NH^4Cl$. Berzelius (*Berz. J. B.* 21, 108).

2. Es sind Verbindungen von Metallsalzen mit Ammoniak, welches letztere seine gewöhnlichen Eigenschaften eingebüßt hat, also den passiven Paarling bildet: z. B. $10H^3N,Co^2Cl^6$. Claus.

3. Es sind Verbindungen von Metallamiden mit Ammoniaksalzen; zum Beispiel $Co^2(NH^2)^6,6NH^4Cl$. Gentele.

4. Es sind Ammoniaksalze oder Ammoniumoxydsalze, in welchen der Wasserstoff theilweise durch Metall oder Ammonium ersetzt ist. Diese Auffassung gewinnt eine verschiedene Gestalt, je nachdem man: a. Die Metalle mit ihrem Aequivalentgewicht in die Formeln einführt und demgemäß $\overset{I}{Pt}H^5\overset{III}{N}^2,HCl$, Gerhardt, oder $(H^4\overset{V}{N}).H^2\overset{I}{Pt}\overset{V}{N}.Cl$, Hofmann, oder $(PtH^3\overset{V}{N})H^3\overset{V}{N}.Cl$, Bödecker, schreibt, oder b. den Atomwerth des Metalls berücksichtigend $\overset{V}{N}^4(\overset{IV}{Pt}H^6)H^4Cl^4$ oder $N^6[\overset{VI}{Co}(H^4N)^4H^6]H^6Cl^6$ u. s. f. — Da aus verschiedenen dieser Metallammoniakchloride ein Theil des Chlors leichter als der Rest durch Silbersalz abgeschieden wird, so nehmen Grimm und Kolbe chlorhaltige Radicale an, welche einen Theil des Wasserstoffs ersetzen. Als solches Radical wäre zum Beispiel der Complex $\overset{II}{Pt}Cl$ in den Verbindungen $(NH^3.\overset{II}{Pt}Cl)Cl$ und $[NH^2(NH^4).(\overset{II}{Pt}Cl)]Cl$ enthalten.

5. Die Metallammoniakverbindungen enthalten gepaarte Ammoniake; das in ihnen stets vorhandene mehratomige Metall bewirkt, daß sich 2 oder mehrere At. Stickstoff nach Art des Kohlenstoffs in den homologen Kohlenstoffverbindungen mit einander vereinigen; die Sättigungscapacität des Metalls bestimmt das Sättigungsvermögen des ganzen Complexes, aber das Metall selbst bindet die Haloide nicht oder nur theilweis. So ist das aus Ammoniak und Platinchlorür entstehende Chlorür des Platodiamins $4H^3N,PtCl^2$.

als $\overset{II}{Pt}\left\{\begin{matrix}NH^3.NH^3.Cl\\NH^3.NH^3.Cl\end{matrix}\right.$, das durch Einleiten von Chlor aus diesem entstehende Chlorplatindiamin, $4H^3N,PtCl^4$, als $Cl^2.\overset{IV}{Pt}\left\{\begin{matrix}NH^3.NH^3.Cl\\NH^3.NH^3.Cl\end{matrix}\right.$ aufzufassen, in letzterem sind also 2 At. Chlor an Platin, die beiden anderen an Stickstoff gebunden. S. über diese Auffassung BLOMSTRAND (*Chemie der Jetztzeit*, Heidelberg 1869, 280 u. f.; *Deutsche Ges. Ber.* 4, 46). Die Auffassung (4) scheint, wenn man die Aenderung von KOLBE u. GRIMM berücksichtigt und die Atomgewichte einführt, nicht sehr verschieden von der Auffassung (5). So ist Diplatinaminchlorid nach (4): $(Cl^2\overset{IV}{Pt})\left\{\begin{matrix}\overset{V}{N}H^2(\overset{V}{N}H^4)Cl\\\overset{V}{N}H^2(\overset{V}{N}H^4)Cl\end{matrix}\right.$; nach (5): $Cl^2\overset{IV}{Pt}\left\{\begin{matrix}NH^3.NH^3.Cl\\NH^3.NH^3.Cl\end{matrix}\right.$. Die erste dieser Constitutionsformeln verhält sich zu der anderen etwa wie die Formel eines secundären Alkoholchlorids zu der eines primären. In der ersten sind die nicht mit Platin verbundenen Chloratome mit einem Stickstoffatom vereinigt, welches selbst theils an ein Metallatom, theils an ein anderes Stickstoffatom gebunden ist; in der letzteren sind diese Chloratome mit Stickstoffatomen vereinigt, von welchen jedes nur ein Stickstoffatom bindet. Die letztere Ansicht ist offenbar die einfachere, beide unterscheiden sich hauptsächlich durch die verschiedene Auffassung des Radicalbegriffs. S. auch ODLING (*Phil. Mag.* [4] 38, 455; *Chem. Centr.* 1870, 21).

B. *Hydroxylamin* oder *Oxyammoniak.* $H^2N.O.H.$ — Nur in wässriger Lösung und in Verbindung mit Säuren bekannt. — *Bildung.* Beim Einwirken von Wasserstoff im Entstehungszustande auf Stickoxydgas, salpetrige Säure, Salpetersäure oder Salpetersäureäthyläther; namentlich beim Einleiten von Stickoxyd in ein Gemenge von Zinn und Salzsäure, LUDWIG u. HEIN, beim Zusammenbringen von Salpetersäureäthyläther mit diesem Gemenge, W. LOSSEN; in kleiner Menge, durch die Kupferreaction nachweisbar, beim Einwirken von Zinn auf Salpetersalzsäure, W. LOSSEN, von Zinn und Salzsäure auf salpeters. Ammoniak, Kali oder Natron, von Natriumamalgam auf salpetrigs. Natron, MAUMENÉ, FREMY; auch von schwefliger Säure, Schwefelwasserstoff, Schwefelmetallen, von Alkalimetallen, Magnesium, Aluminium oder Zink auf Salpetersäure. FREMY. Bildung aus Salpetersäureäther: $C^2H^5.O.NO^2 + 6H = H^2N.O.H + C^2H^5.O.H + H^2O$; oder, da nur die Hälfte des Stickstoffs in Hydroxylamin verwandelt wird und die als zweites Product entstehende Base $C^4NH^{11}O$ wahrscheinlich Aethoxyläthylamin, $C^2H^5.HN.O.C^2H^5$, ist, vielleicht zu Anfang: $C^2H^5.O.NO^2 + 6H = H^2N.O.C^2H^5 + 2H^2O$; und dann: $2H^2N.O.C^2H^5 = H^2N.O.H + C^2H^5.HN.O.C^2H^5$. W. LOSSEN.

Darstellung. 1. Man beschickt mehrere große Kolben mit je 120 Gr. Salpetersäureäthyläther, 400 Zinngranalien, 800 bis 1000 Cubicc. Salzsäure von 1,19 spec. Gew. und deren dreifachem Volum Wasser, wo nach einigem Stehen die Reaction beginnt, welche, durch Umschütteln befördert, sich ohne äußere Erwärmung vollendet. Der Inhalt der Kolben mit dem gleichen Maß oder mehr Wasser verdünnt, mit Schwefelwasserstoff vom Zinn (welches als Zinnsulfid niederfällt) befreit, und eingeengt, läßt Salmiak, oder bei unvollständigem Ausfällen mit Schwefelwasserstoff Zweifach-Chlorzinnsalmiak (III, 140) auskrystallisiren, dem ein Gemenge von Salmiak und salzs. Hydroxylamin folgt. In der Mutterlauge bleiben salzs. Diäthylhydroxylamin, Eisenchlorid und die Chloride anderer, das Zinn oder die Salzsäure verunreinigenden Metalle. — Man befreit das Gemenge von Salmiak und salzs. Hydroxylamin durch möglichst wenig kalten absoluten Weingeist von der Mutterlauge, kocht es mit absolutem Weingeist bis zur Lösung des salzs. Hydroxylamins

und fällt das Filtrat noch heiß mit Chlorplatinwasserstoffsäure, wo nach Entfernung des Platinsalmiaks das nicht mit Chlorplatin verbindbare salzs. Hydroxylamin sogleich oder beim Einengen krystallisirt. So werden aus 120 Gr. Salpeteräther etwa 47 Gr. Hydroxylaminsalz erhalten. W. Lossen. — 2. Man leitet Stickoxydgas, welches sich in einem Glasgasometer befindet, im langsamen regelmäßigen Strome durch eine Reihe von 4 bis 6 mit einander verbundenen Kolben, welche eine kochende Mischung von Zinngranalien und Salzsäure enthalten, gießt nach zwei Stunden vom ungelösten Zinn ab, fällt aus der verdünnten Lösung das Zinn mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, verdampft das Filtrat zur Trockne und erhält so ein Gemenge von Salmiak, salzs. Hydroxylamin und Eisenchlorid. Durch Waschen mit kaltem absolutem Weingeist, Auflösen in kochendem, wobei der Salmiak meist ungelöst bleibt, Fällen der Lösung mit weingeistiger Chlorplatinwasserstoffsäure und Filtriren wird eine Lösung erhalten, aus welcher genug Aether das Hydroxylaminsalz scheidet. Es wird mit Aether gewaschen, und aus absolutem Weingeist umkrystallisirt. E. Ludwig u. Hein. — Fremy erwärmt Zinn mit conc. Salzsäure, setzt, wenn sich reichlich Wasserstoff entwickelt, salpetrige Säure, deren Salze oder Salpetersäure zu, fällt das Zinnoxydul mit Ammoniak, verdunstet das Filtrat im Wasserbade, zieht mit absolutem Weingeist aus und verfährt übrigens nach (1). Maumené versetzt 200 Gr. salpeters. Ammoniak mit 2170 Gr. Salzsäure von 1,12 spec. Gew. und in 3 bis 4 Antheilen mit 552 Gr. Zinn, wobei die namentlich zu Anfang eintretende Erwärmung sorgfältig vermieden werden muß.

Aus dem nach einer dieser Weisen erhaltenen salzs. Hydroxylamin wird das schwefels. Salz durch Abdampfen mit der richtigen Menge Schwefelsäure, aus diesem durch Zerlegen mit Barythydrat das wässrige Hydroxylamin erhalten. Durch Zersetzung von conc. wässrigem schwefels. oder salpeters. Hydroxylamin mit weingeistigem Kali gewinnt man eine weingeistige Lösung. W. Lossen.

Das wässrige Hydroxylamin ist geruchlos, von alkalischer Reaction, es läßt beim Destilliren Ammoniak und unzersetztes Hydroxylamin mit dem Wasser übergehen, ohne daß ein Rückstand bleibt. Die weingeistige Lösung reizt und röthet die Haut. W. Lossen.

Zersetzungen. Das wässrige Hydroxylamin wirkt stark reducirend auf Kupfer-, Quecksilber-, Silber- und Goldsalze. Lossen. Fremy. Die alkalische Lösung reducirt Uebermangansäure. Fremy. Die wässrige Lösung verändert kaltes wässriges gelbes chroms. Kali nicht und färbt es beim Erhitzen dunkel; Zusatz von wenig Schwefelsäure bewirkt heftige Gasentwicklung und Abscheidung eines braunen Niederschlages, der sich in mehr Schwefelsäure mit dunkler Farbe löst. Lossen. — Aus wässrigem Kupfervitriol fällt wässriges Hydroxylamin schön grasgrünen, dann schmutzig kupferfarbenen Niederschlag, welcher sich in überschüssigem Hydroxylamin ohne Gasentwicklung zur farblosen Flüssigkeit löst. Wird diese Lösung der Luft ausgesetzt, so entsteht an der Oberfläche ein schmutzig graugrüner Niederschlag, der sich beim Umschütteln oder gelindem Erwärmen löst, so lange überschüssiges Hydroxylamin vorhanden ist. Die Lösung entwickelt beim Erhitzen Gas, die farblose Lösung, mit einem Tropfen Kalilauge oder Barytwasser versetzt, scheidet orangegelben Niederschlag aus, wohl von Kupferoxydulhydrat. Aus alkalischem Kupferoxyd scheiden Hydroxylaminsalze sogleich Oxydulhydrat, noch bei sehr starker Verdünnung. So lassen sich

noch 1 bis 2 Zehntel Milligramm salzs. Hydroxylamin in 10000 Th. Wasser gelöst erkennen. — Der durch weingeistiges Hydroxylamin aus Kupfervitriol gefällte grasgrüne Niederschlag ist weniger veränderlich, er wird durch Zusatz von viel weingeistigem Hydroxylamin dunkellasurblau, nach dem Trocknen neben Vitriolöl wieder grün und durch Kochen mit Wasser unter Gasentwicklung in Kupferoxydul verwandelt. — Aus Quecksilberchlorid scheidet Hydroxylamin einen anfangs gelblichen Niederschlag, der sich rasch in Quecksilberchlorür, oder bei überschüssigem Hydroxylamin unter Gasentwicklung in Metall verwandelt. — Salpeters. Silber wird durch wässriges Hydroxylamin schwarz gefällt, der Niederschlag wird unter heftiger Gasentwicklung zu Metall. — Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure und Zinn wird wässriges Hydroxylamin langsam und theilweis zu Ammoniak reducirt. W. Lossen. — Bildet mit Cyansäure Hydroxylaminharnstoff, Dresler u. Stein (*Ann. Pharm.* 150, 242), mit Oxalsäureäthyläther Oxalohydroxylaminsäure und eine zweite isomere Säure, H. Lossen (*Zeitschr. Chem.* [2] 3, 129; *Chem. Centr.* 1869, 355); das salzs. Hydroxylamin bildet mit Chlorbenzoyl Dibenzhydroxamid. C. A. Heintz (*Zeitschr. Chem.* [2] 5, 733).

Hydroxylaminsalze. — Das Hydroxylamin vereinigt sich mit den Säuren, vielleicht mit Ausnahme der Kohlensäure, und zwar wie Ammoniak ohne Abscheidung von Wasser, zu Hydroxylamin-, richtiger Hydroxylammoniumoxydsalzen. $H^2N.O.H + HCl = H^3N.O.H.Cl$. — $2(H^2N.O.H) + H^2.O^2.SO^2 = (H^3N.O.H)^2.O^2.SO^2$. — $3(H^2N.O.H) + H^3.O^3.PO = (H^3N.O.H)^3.O^3.PO$. Das wässrige Hydroxylamin fällt die Salze des Baryts, Strontians, Kalks und der Magnesia nicht; es fällt aus Zinkvitriol, Bleizucker, Eisenchlorid und Nickelvitriol, aus Thonerde- und Chromalaun Niederschläge, welche sich im Ueberschuß des Fällungsmittels nicht lösen. Der in Kobaltsalzen erzeugte schmutzig blaßrothe Niederschlag löst sich theilweis wieder. — Die Hydroxylaminsalze sind meist leicht löslich, das gesättigte phosphors. und das oxals. Salz schwer löslich in Wasser. Viele lösen sich in Weingeist. Sie bilden leicht übersättigte Lösungen. Die bis jetzt bekannten sind krystallwasserfrei. Sie zersetzen sich beim Erhitzen unter stürmischer Gasentwicklung. Barytwasser, Kali- und Natronhydrat, auch kohlens. Alkalien, letztere unter Entwicklung von Kohlensäure, entziehen den wässrigen oder weingeistigen Lösungen die Säure; ein Ueberschuß von mäßig conc. Kali- oder Natronlauge zerlegt das freiwerdende Hydroxylamin unter Bildung von Ammoniak, Entwicklung von Stickgas und anscheinend auch von Stickoxydulgas. $3H^2N.O.H = 2N + H^3N + 3H^2O$, und falls Stickoxydul gebildet wird $4H^2N.O.H = N^2O + 2H^3N + 3H^2O$. — Magnesia zerlegt conc. salzs. Hydroxylamin nicht bei gewöhnlicher Temperatur und entwickelt beim Erwärmen stürmisch Gase und Ammoniak. W. Lossen. Die Hydroxylaminsalze reduciren in saurer und neutraler Lösung Uebermangansäure und Jodsäure. Fremy.

Stickstoff und Kohlenstoff.

Cyan und Cyanverbindungen siehe bei den organischen Verbindungen, besonders im IV. und im Supplementbande.

Stark geglühte und in Quecksilber abgelöschte Buxkohle verschluckt bei 11 bis 13° und 0,724 Meter Druck in 24 Stunden 7½ Vol. Stickgas. Saussure. Der Luft ausgesetzt absorbirt Kohle mehr Sauerstoff als Stickstoff, und zwar nach A. Smith (*Roy. Soc. Proc.* 12, 424; *Ann. Pharm. Suppl.* 2, 262; *J. B.* 1863, 89) während einer gewissen Zeit nur Sauerstoff, erst später, oder wenn die mit Sauerstoff gesättigte Kohle in Stickstoff gebracht wird, auch dieses Gas. S. auch Blum-

tritt (*J. pr. Chem.* 98, 418; *J. B.* 1866, 53). — Die Buxkohle absorbirt bei 14° ihr 40-faches Volum Stickoxydul, ihr 38-faches Volum Stickoxyd, aber zersetzt letzteres Gas. Saussure. — Sie verschluckt bei 14° unter starker Wärmeentwicklung ihr 90-faches Volum Ammoniak. Saussure (*Gilb.* 47, 113; *Handwörterbuch* 4, 443). Je nach Art des Holzes, aus welchem die Kohle dargestellt worden, wechselt ihr Absorptionsvermögen von 44 bis 111,3 Maß Ammoniak bei 0° und 0,76 M. Druck. J. Hunter (*Phil. Mag.* [4] 25, 364; *Chem. Centr.* 1863, 716). Bei Gegenwart von Wasser absorbirt 1 Volum Kohle bei 100° 313,6 Maß Ammoniak unter 0,706 M. Druck. Hunter (*Chem. Soc. J.* [2] 8, 73; *Chem. Centr.* 1870, 305). Behandelt man Kohle mit Ammoniak, dann mit atmosphärischer Luft, so wird beim darauffolgenden Erhitzen nur ein kleiner Theil des Ammoniaks entwickelt, Wasser zieht dann salpetrigs. und salpeters. Ammoniak aus. Diese Oxydation erfolgt rascher und ohne Auftreten von salpetriger Säure bei Gegenwart von Alkalien oder Erdalkalien. H. Vohl (*Arch. Pharm.* [2] 145, 216). Trockne Baumwolle absorbirt 115 Vol. Ammoniak und giebt es bei 100° wieder ab. H. T. Brown (*Roy. Soc. Proc.* 18, 286; *Chem. Centr.* 1870, 341).

A. *Kohlensaures Ammoniumoxyd.*

Kohlensäure bildet mit Ammoniumoxyd ein gesättigtes, ein $^2/_3$-gesättigtes und ein halb-gesättigtes Salz. Divers. H. Rose hatte folgende Salze beschrieben: α. $2H^3N,CO^2$, das *trockne einfach-kohlensaure Ammon* der 5., das carbamins. Ammoniumoxyd dieser Auflage. — β. $2H^3N,CO^2,{}^1/_2H^2O$, *wasserhaltendes einfach-kohlensaures Ammoniak* der 5. Aufl., nach Divers feuchtes carbamins. Ammoniumoxyd. — γ. $8H^3N,5CO^2$ mit 4, 5 und 12 At. Wasser, *$^4/_5$-kohlensaures Ammoniak* der 5. Aufl., nach Divers kohlens. mit carbaminsaurem Ammoniumoxyd (Salz C, a) mit 5, 10 und 30 Proc. anhängendem Wasser. — δ. $4H^3N,3CO^2$ mit 2 und 5 At. Wasser, *anderthalb-kohlensaures Ammoniak* der 5. Aufl. Von diesen Salzen ist das erstere kohlens. mit carbamins. Ammoniumoxyd C, b, das zweite $^2/_3$-gesättigtes kohlens. Ammoniumoxyd mit anhängendem Wasser. — ε. $8H^3N,7CO^2,12H^2O$, *$^4/_7$-kohlensaures Ammoniak*, ist halb-gesättigtes kohlens. Ammoniumoxyd mit 12 Proc. anhängendem Wasser und etwas überschüssigem Ammoniak. — ζ. H^3N,CO^2 mit 1, $1^1/_4$ und $1^1/_2$ At. Wasser, *zweifach-kohlensaures Ammoniak* der 5. Aufl. Die beiden letzteren Salze halten überschüssiges Wasser. Divers. Ueber Rose's *$^3/_4$-kohlensaures Ammoniak* s. unten.

a. *Gesättigtes.* $(H^4N)^2.O^2.CO,H^2O$. — Nach Divers bereits 1819 von Dalton (*Mem. of the Lit. and Phil. Soc. of Manchester* [2] 30, 18) erhalten. — Bildet sich aus dem käuflichen kohlens. Ammoniak, welches gegenwärtig (vergl. unten) eine Verbindung von halb-gesättigtem kohlens. mit carbamins. Ammoniumoxyd, $H^4N.H.O^2.CO,H^4N.O.CO.NH^2$, ist: 1. bei vorsichtigem Erwärmen in einer Retorte, deren Mündung unter Quecksilber taucht, als erstes Sublimat, H. und J. Davy, Dalton; — 2. beim Destilliren mit wässrigem Weingeist, Hünefeld (*J. pr. Chem.* 7, 25); — 3. beim Behandeln mit zur Lösung ungenügendem Wasser, wobei es zuerst in Lösung geht. Dalton. Scanlan. — Krystallisirt aus der bei 30 bis 35° bereiteten wässrigen, oder aus der ammoniakalischen Lösung des carbamins. Ammoniumoxydes, oder aus wässrigem, mit Kohlensäure gesättigtem Ammoniak beim Stehen in verschlossenen Gefäßen. Divers. — Auch durch Destillation von Salmiak mit kohlens. Kali und Weingeist erhält man eine Lösung dieses gesättigten Salzes. Philipps.

Darstellung. 1. Man digerirt käufliches kohlens. Ammoniak in verschlossenem Gefäße zwei Stunden bei etwa 12° mit starkem Ammoniakwasser und trocknet das zurückbleibende halbkrystallische Mehl in der Kälte und bei Luftabschluß durch Pressen zwischen Papier. Divers. —

2. Man löst 1 Th. des käuflichen Salzes durch zweitägige Digestion bei 20 bis 25° in 4 Th. starken Ammoniakwassers, läßt aus dem bis dahin verschlossenen Gefäße durch Lüften des Stopfens etwas Ammoniak entweichen und erkältet, wo der zuerst entstehende halbdurchsichtige Krystallbrei bald in deutliche glänzende Säulen übergeht. Bei zu viel des käuflichen Salzes bilden sich zuweilen größere Krystalle eines anderen Salzes (carbamins. Ammoniumoxyd? Kr.), bei zu viel Ammoniak krystallisirt das Salz schwierig und langsam. Divers. — 3. Man versetzt die Lösung des käuflichen Salzes in Ammoniakwasser mit wässrigem Weingeist, so lange sich der entstehende Niederschlag noch wieder löst und läßt krystallisiren. Divers.

Eigenschaften. Gestreckte Tafeln oder flache Prismen, zuweilen sehr groß. Riecht und schmeckt ammoniakalisch. An der Luft verlieren die Krystalle unter Bildung des halbgesättigten Salzes ihren Glanz, werden feucht und undurchsichtig. Divers. $(H^4N)^2.O^2.CO,H^2O = H^4N.H.O^2.CO + H^3N + H^2O$.

Zerfällt bei etwa 58° in Wasser, Kohlensäure und Ammoniak, welche Gase sich bei langsamer Destillation zu carbamins. Ammoniumoxyd, bei rascher Destillation zu käuflichem Salz verdichten. Bildung des letzteren: $2[(H^4N)^2.O^2.CO,H^2O] = H^3N + 3H^2O + H^4N.H.O^2.CO,H^4N.O.CO.NH^2$. — Löst sich bei 15° in seinem Gewicht Wasser zur öligen, ammoniakalisch riechenden Flüssigkeit und krystallisirt in der Kälte meist unverändert. Auch übersättigte Lösungen werden erhalten. Die verdünnte wässrige Lösung hält ein Gemenge von freiem Ammoniak, gesättigtem und halb-gesättigtem kohlens. Salz, wie sich aus der Wärmeabsorption beim Vermischen mit wässrigem kohlens. Kali oder Natron, aus der Wärmeentwicklung beim Vermischen mit halb-gesättigten kohlens. Alkalien und aus der Wärmeabsorption beim Vermischen von halb-gesättigtem kohlensaurem Ammoniak mit kohlens. Alkalien ergiebt. Berthelot (*Compt. rend.* 73, 951). Die wässrige Lösung beginnt bei 70 bis 75° Gas zu entwickeln, kocht bei 75 bis 80° und läßt dabei Kohlensäure und Ammoniak in dem Verhältnisse übergehen, wie sie im Salze enthalten sind. — Löst sich in verdünntem Ammoniakwasser wenig in der Kälte, etwas reichlicher bei gewöhnlicher Temperatur, nicht in starkem Ammoniakwasser, welches, wie auch gasförmiges Ammoniak, aus der gesättigten wässrigen Lösung das unveränderte Salz fällt. Digerirt man das feste Salz mit warmem conc. Ammoniakwasser, so wird carbamins. Ammoniumoxyd erzeugt. Divers.

				Divers.	
			Dalton.	(1)	(2)
2 H^3N	34	29,82	25	27,85	28,40
CO^2	44	38,60	41	38,15	38,57
2 H^2O	36	31,58	34		
$(H^4N)^2.O^2.CO,H^2O$	114	100,00	100		

b. *Zweidrittel-gesättigtes.* $(H^4N)^4.H^2.O^6.(CO)^3,H^2O$. — Divers' *halbsaures Salz.* — 1. Man erhitzt käufliches kohlens. Ammoniak in einer Retorte, deren Mündung unter Quecksilber taucht, langsam zum Schmelzen und läßt erkalten, wo das $^2/_3$-gesättigte Salz krystallisirt. H. Rose. — 2. Man löst das käufliche Salz bei etwa 30° in conc. Ammoniakwasser und läßt mit oder ohne Zusatz von Weingeist krystallisiren. H. St.-Claire Deville. Nur bei verhältnißmäßig viel käuflichem Salz und nicht zu conc. Ammoniakwasser krystallisirt dieses, anderenfalls das gesättigte Salz. Divers. — 3. Destillirt man

äquivalente Mengen Salmiak und kohlens. Kali mit Weingeist von 50 Proc., so krystallisirt dieses Salz aus den zuerst übergehenden Antheilen. Divers. — 4. Durch Destillation der kohlens. Ammoniak-Magnesia. Divers. — Durch Abkühlen einer Lösung des käuflichen Salzes auf 0° wird nicht dieses, sondern halb-gesättigtes Salz erhalten. Divers. Gegen Fremy u. Pelouze* (*Traité* 3, 438). — Lange, dünne, sechsseitige Tafeln oder flache Prismen. Rhombisch, von säulenförmigem Habitus. Combination von P mit den beiden Pinakoiden ∞P$\bar{\infty}$ und ∞P$\breve{\infty}$. — P : P (Polkante) = *115°45′; P : ∞P$\breve{\infty}$ = *110°40′; P : ∞P$\bar{\infty}$ = 122°6′. H. Sainte-Claire Deville. Riecht und schmeckt ammoniakalisch; die Krystalle, nicht die Lösungen, greifen Glas an. — Entwickelt beim Erhitzen anfangs ein Gemenge von 3 Maß Kohlensäure auf 4 Maß Ammoniak mit wenig Wasser, dann mehr Wasser und Kohlensäure, so daß in der Retorte eine Lösung des gesättigten Salzes bleibt. Geht an der Luft leicht in halb-gesättigtes Salz über. — Löst sich in 5 Th. Wasser von 15°, welche Lösung beim Erhitzen heftig Gas entwickelt. Wird durch weniger Wasser, als zur Lösung nothwendig, zersetzt. Durch Abkühlen der warm gesättigten Lösung oder durch Fällen der Lösungen mit Weingeist wird halb-gesättigtes Salz erhalten. Divers.

		Berechnung nach Divers.	H. Rose.	Deville.	Divers.	
4 H^3N	68	25,00	23,56	23,2	24,27	24,87
3 CO^2	132	48,53	45,55	45,6	49,07	48,52
4 H^2O	72	26,47	30,89	31,2		
$(H^4N)^4.H^2.O^6.(CO)^3,H^2O$	272	100,00	100,00	100,0		

Nach H. Rose und Deville hält das Salz 1 At. Wasser mehr.

c. *Halb-gesättigtes.* $H^4N.H.O^2.CO$. — *Zweifach-kohlensaures Ammoniak* der früheren Aufl. — Findet sich in den Guanolagern der Westküste Patagoniens, Teschemacher (*Phil. Mag.* [3] 28, 548), Ulex (*Ann. Pharm.* 61, 44; *J. B.* 1847 u. 1848, 392), im Guano der Chinchasinseln, Phipson (*Chem. Soc. J.* [2] 1, 74; *J. B.* 1863, 835), W. Wicke (*Landwirthschaftl. Versuchsstat.* 8, 306; *J. B.* 1867, 927). — Bildet sich zuweilen in den Gasreinigungsmassen und in Gasleitungsröhren und ist im Ammoniakwasser der Gasfabriken gelöst enthalten. Vergl. Schrötter (*Wien. Akad. Ber.* 44, 33; *J. pr. Chem.* 85, 161), Rüdorff (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 228), A. Vogel (*das.* 3, 307). — 1. Bildet sich beim Zusammenbringen gleicher Volume Wasserdampf, Kohlensäure und Ammoniak, Thomson, doch nicht, wenn sich ein Theil des Wasserdampfs verdichtet. Divers. Auch bei Darstellung des käuflichen kohlens. Ammoniaks tritt zuweilen dieses Salz auf. Philipps (*Ann. Phil.* 17, 110). — 2. Kohlens. Ammoniumoxyd a und b, carbamins. Ammoniumoxyd und käufliches kohlens. Ammoniak lassen beim Liegen an der Luft oder in schlecht verschlossenen Gefäßen dieses Salz, J. Davy, H. Rose, Divers, in welches sie durch Behandeln mit Kohlensäure völlig übergehen und welches Weingeist aus der wässrigen Lösung der kohlens. Salze fällt. J. Davy, Deville, Divers. — 3. Beim Behandeln von Hirschhornsalz oder kohlens. Ammoniumoxyd b mit zur Lösung ungenügendem Wasser bleibt halb-gesättigtes Salz als mehliges Pulver, Divers, aus der gesättigten Lösung dieser Salze krystallisirt es beim Erkalten. Rose. Deville.

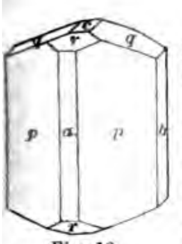


Fig. 10.

Weißes mehliges Pulver oder rhombische Krystalle. Combinationen des Prismas ∞P (p) mit den 3 Pinakoiden $\infty \breve{P} \infty$ (b), $\infty \bar{P} \infty$ (a), $0P$ (c) und den beiden Domen $\bar{P} \infty$ (r) und $\breve{P} \infty$ (q). — $\infty P : \infty P$ = *112°9′; $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty$ (oben) = 136°25′; $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty$ (oben) = 118°33′; $\infty P : \breve{P} \infty$ = 101°56′; $\infty P : \bar{P} \infty$ = *115°5′. Habitus in der Regel säulenförmig, oft aber sind die Prismen so kurz, daß sich obere und untere Domenfläche berühren. Spaltbarkeit parallel ∞P. G. Rose (*Pogg.* 46, 400). Miller's (*Transact. of the phil. soc. of Cambridge* 3; *Pogg.* 23, 558) Winkel weichen bis zu einem Grade davon ab. Deville's (*Ann. Chim. Phys.* [3] 40, 87) Messungen differiren von den obigen bis zu einem halben Grade. — Im Guano in Form gelblicher Krystallstücke, nach zwei unter 112° geneigten Flächen vollkommen spaltbar, Ulex, in Gasleitungen in kurzen glänzenden Prismen. Rüdorff. — Spec. Gew. 1,573, H. Schiff (*Ann. Pharm.* 107, 64; *J. B.* 1858, 9), des natürlichen 1,45. Ulex. Härte 1,5. Ulex. Riecht im trocknen Zustande nicht nach Ammoniak, schmeckt kühlend und salzig. — An trockner Luft beständig, an feuchter verlieren die Krystalle ihren Glanz. Zerfällt bei 60° langsam in Kohlensäure, Ammoniak und Wasser, welche Bestandtheile sich beim Erkalten zu halb-gesättigtem Salz wieder verdichten; auch besteht bei theilweiser Verflüchtigung der trockne Rückstand aus unverändertem halbgesättigtem Salz. Erhitzt man über 60°, so wird der Retorteninhalt feucht, wobei Kohlensäure fortgeht und der Rückstand eine andere Zusammensetzung annimmt. Leitet man die Destillation so, daß sich etwas Wasserdampf verdichtet, bevor die Vereinigung der Gase erfolgt, so entsteht käufliches kohlens. Ammoniak (Salz C, a).

Löst sich bei 15° in etwa 8 Th. Wasser, Berthollet (*J. Phys.* 66, 168), Divers, bei 12°,8 in ungefähr 6 Th. Wasser. J. Davy. Diese Lösung verliert an der Luft rasch Kohlensäure und entwickelt schon bei gelindem Erhitzen Gasblasen; versetzt man sie mit festem Salz, so zersetzt es sich unter Kohlensäureentwicklung. Beim Destilliren entwickelt die wässrige Lösung Kohlensäure, und liefert dann ein Destillat von gesättigtem Salz, schließlich bleibt nur Wasser zurück. Berthollet. Aus einer gesättigten Lösung krystallisirt das Salz beim Erkalten unverändert heraus. Eine unter Druck bereitete Lösung setzt beim Erkalten undurchsichtige Krystalle ab. — Löst sich nicht in Weingeist, unter demselben der Luft dargeboten, löst es sich unter Kohlensäureentwicklung als gesättigtes Salz. J. Davy. Vergl. Schrader (*A. Gehl.* 2, 582), Berthollet (*N. Gehl.* 3, 355). — Ammoniakgas wirkt auf die trocknen Krystalle nicht ein; bringt man gepulvertes Salz in starkes Ammoniakwasser, so wird es unter Zischen und Wärmeentwicklung in gesättigtes Salz und in carbamins. Ammoniumoxyd verwandelt; letzteres krystallisirt beim Abkühlen mit Eis heraus. $2H^4N.H.O^2.CO + 2H^3N = (H^4N)^2.O^2.CO,H^2O + H^4N.O.CO.H^2N$. Digerirt man das Salz in verschlossenen Gefäßen bei 20 bis 25° mit dem stärksten Ammoniakwasser, so bildet sich viel carbaminsaures Ammoniumoxyd. $H^4N.H.O^2.CO + H^3N = H^4N.O.CO.H^2N + H^2O$. Divers.

			Philipps.	J. Davy.	H. Rose.		Ulex.	Schrötter. Natürlich.
H^3N	17	21,52	21,16	21,56	21,12	21,60	20,44	21,10
CO^2	44	55,69	55,50	56,01	55,95	55,88	54,35	55,58
H^2O	18	22,79	23,34	22,43	22,93	22,52	21,54	
$H^4N.H.O^2.CO$	79	100,00	100,00	100.00	100,00	100,00	95,33	

Außerdem 4,67 Proc. Unlösliches. Ulex. Rose beschrieb noch ein zweifach-kohlens. Ammoniak mit 1¼ und eins mit 1½ At. Wasser. Nach Deville und Divers wird jedoch nach Rose's Verfahren nur das Salz c erhalten.

d. *Rose's* ⁹/₄*-kohlensaures Ammoniak.* — Wird die Lösung des käuflichen kohlens. Ammoniaks im Vacuum über Vitriolöl so langsam verdunstet, daß sie nicht ins Kochen kommt, so setzt sie bisweilen kleine ausgezeichnete Krystalle ab, welche man herausnehmen muß, bevor sie zu halb-gesättigtem Salz verwittern, was auch beim Aufbewahren selbst in verschlossenen Gefäßen unter Verlust von Kohlensäure erfolgt. H. Rose.

Berechnung nach Rose.			H. Rose.	
8 H^3N	136	19,10	19,12	18,47
9 CO^2	396	55,62	55,83	
10 H^2O	180	25,28		
$8H^3N,9CO^2,10H^2O$	712	100,00		

Berechnung nach Divers.		
4 H^3N	68	18,89
5 CO^2	220	61,11
4 H^2O	72	20,00
$4H^3N,5CO^2,4H^2O$	360	100,00

Divers vermochte dieses Salz selbst nicht zu erhalten, aber hält seine Existenz für möglich.

B. *Carbaminsaures Ammoniumoxyd.* $H^4N.O.CO.H^2N$.

Trocknes einfach-kohlensaures Ammon. — 1. Entsteht durch Vereinigung von Ammoniak mit Kohlensäure und zwar stets, wenn die Gase trocken und bei nicht zu hoher Temperatur zusammentreffen, welches auch ihr Verhältniß zu einander sein mag. J. Davy. H. Rose. Die feuchten Gase vereinigen sich nur dann zu diesem Salz, wenn wenigstens 2 Maß Ammoniak auf 1 Maß Kohlensäure da sind. Divers. — 2. Aus käuflichem kohlens. Ammoniak bei der langsamen Destillation für sich, beim Erhitzen mit trocknem kohlens. Kali oder mit Chlorcalcium. Divers. — 3. Bei der Destillation von Salmiak oder schwefels. Ammoniumoxyd mit trocknem kohlens. Kali, Natron oder Kalk. Rose. Divers. — 4. Durch Destilliren von gesättigtem kohlens. Ammoniumoxyd (I, 2, 511). Divers.

Darstellung. 1. Man leitet in abgekühlten absoluten Weingeist trocknes Kohlensäure- und Ammoniakgas, erhitzt die ausgeschiedenen Krystalle mit dem Weingeist im zugeschmolzenen Glasrohr auf 100 bis 110°, preßt zwischen Fließpapier und trocknet über Aetzkali. Basaroff (*J. pr. Chem.* [2] 1, 283). Auch durch Einleiten der trocknen Gase in starkes abgekühltes Ammoniakwasser erhält man carbamins. Ammoniumoxyd, aber verunreinigt mit kohlens. Salz, welches man, als das leichtere, durch Decantiren trennen kann. Divers. — 2. Man digerirt in verschlossenen Gefäßen irgend eine der Verbindungen von Kohlensäure mit Ammoniumoxyd, am besten das käufliche kohlens. Ammoniak, mit in der Kälte gesättigtem Ammoniakwasser 36 bis 40 Stunden bei 20 bis 25°. Beim Erkalten scheidet sich das carbamins. Ammoniumoxyd entweder sogleich ab, oder doch, wenn man aufs Neue Ammoniak durchleitet, kohlens. Ammoniak zusetzt, wieder digerirt und dann abkühlt. Divers. — 3. Man erhitzt das käufliche Salz mit 1½ bis 3 Th. wasserfreiem gepulvertem Chlorcalcium in einer Retorte, deren Hals unter Quecksilber taucht, auf 65° und reinigt das Sublimat durch nochmalige Destilla-

tion mit Chlorcalcium. DIVERS. — 4. Durch Destillation des käuflichen Salzes mit absolutem Weingeist. DIVERS.

Eigenschaften. Tafelförmige, zuweilen sehr große Krystalle, BASAROFF, krystallinische Krusten, auf denen sich zuweilen Prismen befinden, oder Flocken. DIVERS. Riecht stark nach Ammoniak, zerfließt an der Luft und verflüchtigt sich fast vollständig, nur einen geringen Rückstand von halbgesättigtem kohlens. Ammoniak lassend, in einem Falle 1,82 Proc. DIVERS. Schmilzt nicht beim Erhitzen (Unterschied von den kohlens. Ammoniumoxydsalzen. — Verdampft bei 60°, J. DAVY, 59°, DIVERS, und zerfällt dabei vollständig in Kohlensäure und Ammoniak. BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* 67, 240; 68, 416). H. ROSE. DIVERS. A. NAUMANN (*Ann. Pharm.* 160, 1; *Deutsche Ges. Ber.* 4, 779 u. 815). Dampfdichte 0,90 BINEAU, 0,8992 ROSE, bei 37 bis 100° im Mittel 0,892. NAUMANN. Rechn. für ein Gemenge von 2 Maß Ammoniak und 1 Maß Kohlensäure 0,8993, für carbamins. Ammoniumoxyd 1,349. Die Dissociation und Rückbildung des carbamins. Ammoniumoxyds geht sehr langsam vor sich, indem der Eintritt der einer bestimmten Temperatur zugehörigen Gleichgewichtsspannung Stunden bis Tage in Anspruch nimmt, je nach dem Verhältniß der vom carbaminsauren Ammoniumoxyd gebotenen Oberfläche zum Rauminhalt des Vacuums. A. NAUMANN. Die Gase verdichten sich erst bei niedrigerer Temperatur wieder, BINEAU, bei 50 bis 55°. DIVERS. — Geht beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 130 bis 140° in Harnstoff über. $H^4N.O.CO.H^2N = H^2N.CO.H^2N + H^2O$. BASAROFF. — Wässrige Säuren entwickeln Kohlensäure, Alkalien Ammoniak. Trocknes Chlorgas zersetzt das trockne Salz erst in einigen Tagen in Salmiak, Kohlensäure und Stickstoff. Salzsäuregas bildet erst in der Wärme Kohlensäure und Salmiak; schweflige Säure ein pomeranzengelbes Sublimat von trocken schwefligs. Ammon (I, 2, 543). Der Dampf der wasserfreien Schwefelsäure darüber geleitet, bildet unter Entwicklung von Kohlensäure trocken schwefels. Ammon. Mit Schwefelwasserstoffgas erwärmt, bildet es Schwefelammonium. H. ROSE. — Mit wasserfreiem Chlorcalcium gemischt, zersetzt es sich nicht, sondern kann durch gelinde Hitze wieder ausgetrieben werden. Eine Auflösung des carbamins. Ammoniumoxyds erzeugt in Chlorcalciumlösung eine Gallerte, die frisch bereitet in Wasser löslich ist, sich aber bald in kohlens. Kalk verwandelt. Setzt man überschüssiges wässriges carbamins. Ammoniumoxyd zu ammoniakalischem Chlorcalcium, so erhält man erst nach einigen Stunden einen Niederschlag. DIVERS. — Löst sich unter starker Abkühlung in $1^1/_2$ Th. Wasser und verwandelt sich dabei nach einiger Zeit in halb-gesättigtes Salz. DIVERS. Löst sich in Weingeist von 0,829 spec. Gew., J. DAVY, in absolutem Weingeist beim Erwärmen und krystallisirt beim Erkalten. BASAROFF. Bei 15° in etwa 2 Th. starken Ammoniakwassers löslich, krystallisirt beim Erkalten unverändert, bei gewöhnlicher Temperatur hält die Lösung bald gesättigtes kohlens. Ammoniumoxyd. DIVERS.

			H. ROSE.	BASAROFF.		DIVERS.	
2 H^3N	34	43,59	44,69	44,09	41,42	43,39	42,89
CO^2	44	56,41	55,45	56,06	53,69	54,85	55,51
$H^4N.O.CO.H^2N$	78	100,00	100,14	100,15	95,11	98,24	98,40

Carbamid oder *Harnstoff.* $H^2N.CO.H^2N$. S. IV, 287; *Suppl.* 41.

C. *Kohlensaures mit carbaminsaurem Ammoniumoxyd.*

a. $H^4N.H.O^2.CO,H^4N.O.CO.H^2N$. — *Käufliches kohlensaures Ammoniak, anderthalb-kohlensaures Ammoniak, Sal alkali volatile, Sal volatile salis ammoniaci;* durch trockne Destillation von Knochen, Hirschhorn u. s. w. erhalten und mit thierisch brenzlichem Oel verunreinigt: *flüchtiges Hirschhornsalz, Sal volatile cornu cervi.*

Bildung. 1. Beim Abkühlen eines Gemisches von 2 Maß Kohlensäure und 3 Maß Ammoniakgas bei Gegenwart von wenigstens der berechneten Menge Wasserdampf. Divers. Auch wenn mehr als 2 Maß Kohlensäure auf 3 Maß Ammoniak, daneben aber genügend Wasserdampf und etwas flüssiges Wasser da ist, entsteht dieses Salz. — 2. Bei der raschen Destillation irgend eines der kohlens. Ammoniumoxydsalze oder des carbamins. Ammoniumoxyds mit etwas Wasser. Divers.

Darstellung im Großen. Durch Destillation von Salmiak oder schwefels. Ammoniak mit Kreide in gußeisernen Retorten mit bleiernen Vorlagen und Umsublimiren des Products unter Zusatz von etwas Wasser in eisernen Pfannen, die ebenfalls bleierne Vorlagen haben. Da weder die Ammoniumcarbonate, noch das carbamins. Ammoniumoxyd in Dampfform bestehen können, sondern in ihre Bestandtheile zerfallen, so hängt die Natur der bei der Destillation von Salmiak mit kohlens. Kalk, Kali oder Natron erhaltenen Producte ab von dem Verhalten eines Gemenges von Wasserdampf, Kohlensäure und Ammoniak, oder da das meiste Wasser sich verdichtet, bevor sich die Gase vereinigen, von dem Verhalten äquivalenter Mengen feuchter Kohlensäure und feuchten Ammoniaks und von dem Verhalten des Products dieser Reaction gegen flüssiges Wasser. Man nahm früher an, daß dabei Wasser, das Salz: $2(H^4N).H.O^2.CO),H^4N.O.CO.H^2N$ und Ammoniak entstehe. Nach Divers ist dieses unrichtig, es bildet sich zunächst wasserhaltendes carbamins. Ammoniumoxyd und erst beim Umsublimiren mit Wasser das käufliche Salz. Destillirt man Salmiak statt mit Kreide mit kohlensaurem Kali oder Natron, so ist das Product dasselbe, nur entweicht zuerst etwas Ammoniak, weil das kohlens. Kali zunächst unter Bindung von Kohlensäure und Wasser in saures Salz übergeht. Bei der Destillation entweicht kein Ammoniak, was übrigens auch schon Figuier (*J. Pharm.* 17, 238) beobachtete. Divers.

Verunreinigungen. 1. Nicht flüchtige. Blei, von den bleiernen Vorlagen herrührend, Kalk und Chlorcalcium. — 2. Flüchtige. Unterschwefligs. Ammoniak, Pfaff (*Schw.* 55, 237), und schwefels. Ammoniak, wenn dieses zur Darstellung verwandt wurde; Salmiak; Jod. Sticht (*Polyt. Centr.* 1869, 1112; *Techn. J. B.* 15, 240).

Eigenschaften. Weiße krystallinische durchscheinende Masse.

			Divers.			Basaroff.
3 H^3N	51	32,48	32,61	32,02	31,68	30,40
2 CO^2	88	56,05	54,86	55,24	54,62	55,42
H^2O	18	11,47				
$H^4N.H.O^2.CO,H^4N.O.CO.H^2N$	157	100,00				

Die gefundenen Zahlen stimmen noch besser mit den berechneten überein, wenn man annimmt, das Salz enthalte noch $2^1/_2$ Proc. (= $^1/_4$ At. H^2O) anhängendes Wasser.

Zersetzungen. Im Dampf der wasserfreien Schwefelsäure wird unter Entwicklung von Kohlensäure schwefels. Ammoniumoxyd gebildet. Schweflige Säure läßt das Salz in der Kälte unverändert, beim Erwärmen entsteht zuerst ein gelbes Sublimat von trocken schwefligs. Ammon, dann ein weißes von schwefligs. Ammoniumoxyd. In Schwefelwasserstoff erwärmt, wird es nur theilweise in Schwefelammonium verwandelt. H. Rose. — Im Salzsäuregase schwillt es auf und wird rissig, in der flüssigen Säure (I, 2, 380) entwickelt es kein Gas und löst sich nicht, der Rückstand entwickelt auch mit

verdünnter Salzsäure kein Gas. Gore (*Phil. Mag.* [4] 29, 541; *J. B.* 1865, 149). — Verwittert an der Luft unter Verlust von 50 Proc., Dalton, 43 bis 44 Proc., Divers, zu zerreiblichem weißem halb-gesättigtem kohlens. Ammoniumoxyd (Rechn. für Divers' Formel mit 2½ Proc. überschüssigem Wasser 47,29 Proc.). — Verwandelt sich bei 59 bis 60° in Dampf. Divers. Bei langsamer Destillation erhält man fast ausschließlich unverändertes Salz, nur zu Anfang bilden sich kleine Mengen carbamins. und gegen Ende etwas halb-gesättigtes kohlens. Ammoniumoxyd; dabei wird der Retorteninhalt nicht flüssig. Divers. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 130° geht es theilweise in Harnstoff über. Basaroff. — Erhitzt man das Salz mit kohlens. Kali auf 60°, so entweicht Ammoniak, von 65° an auch carbamins. Ammoniak, bei 80° ist auch diese Entwicklung beendigt. Dabei entsteht vorübergehend eine Verbindung von kohlens. Kali mit carbamins. Ammoniumoxyd, dem käuflichen kohlens. Ammoniak entsprechend, $KH.O^2.CO,H^4N.O.CO.H^2N$. Beim Erhitzen mit trocknem Chlorcalcium auf 52 bis 65° entweicht alles carbaminsaure Ammoniumoxyd. Mischt man das käufliche Salz mit zweifach-gewässertem Chlorcalcium, so verschwindet der Geruch nach Ammoniak vollständig, die Masse schwillt beträchtlich an und entwickelt, besonders beim Erhitzen, Kohlensäure. Bei äquivalenten Mengen beider Salze bleibt ein poröses Gemenge von Salmiak und kohlens. Kalk. Trocknes Kochsalz verändert nicht, angefeuchtetes scheint etwas Salmiak und kohlens. Natron zu bilden. Divers. — Behandelt man das Salz mit ungenügender Wassermenge, so bleibt halb-gesättigtes kohlens. Ammoniumoxyd ungelöst, beim Erhitzen der Flüssigkeit beginnt bei 47° Gasentwicklung, die bei 54 bis 56° reichlich wird, beim Abkühlen auf 51° nachläßt und bei erneuertem Erwärmen auf 55 bis 60° wieder beginnt. — Löst sich bei 15° in 4 Th., bei 65° in 1½ Th. Wasser. Divers. 30 Th. Salz auf 100 Th. Wasser erniedrigen die Temperatur von 15°,3 auf 3°,2, also um 12°,1. Rüdorff (*Deutsche Ges. Ber.* 2, 68). Die Lösung scheidet beim Erkalten Krystalle von halb-gesättigtem kohlens. Ammoniumoxyd aus; löst man in der Mutterlauge neue Mengen des käuflichen Salzes, so verschwinden nach und nach beim Abkühlen die Krystalle des halb-gesättigten Salzes und treten dafür die des zweidrittel-gesättigten auf; endlich verschwinden auch diese und solche von gesättigtem kohlensaurem Ammoniumoxyd treten an die Stelle. Die bei 15° gesättigte Lösung beginnt bei 75° reichlich Kohlensäure zu entwickeln, bei 85° auch Ammoniak, welches sich zum Theil als halb-gesättigtes Salz verdichtet, bei 100° ist alles Salz verflüchtigt. In verdünnten Lösungen erfolgt die Gasentwicklung später. Divers. — Starker Weingeist entzieht carbamins. Ammoniumoxyd und läßt halb-gesättigtes kohlens. Ammoniumoxyd ungelöst. Beim Erhitzen mit Weingeist von 90 Proc. findet zuerst Entwicklung von Kohlensäure statt, dann bildet sich ein Sublimat, Hünefeld, Rose, von carbamins. Ammoniak. Divers. Aus der wässrigen Lösung fällt Weingeist halb-gesättigtes kohlens. Ammoniumoxyd. Fischer (*Schw.* 53, 123). Dieser Niederschlag ist die ehedem sogenannte *Offa Helmontii*. Die Lösung des Salzes in Wasser ist der *Spiritus salis ammoniaci aquosus*. — Verhalten gegen Ammoniak s. beim carbamins. Ammoniumoxyd, Darstellung (2), und beim gesättigten kohlens. Ammoniumoxyd, Darstellung (1) und (2).

b. $2(H^4N.H.O^2.CO),H^4N.O.CO.H^2N$. — Das früher im Handel vorkommende Hirschhornsalz hatte nach den zahlreich vorliegenden Analysen diese Formel. — 1 Th. Salz löst sich bei 13° in 4 Th. Wasser, bei 16°,7 in 3,3, bei 32°,2 in 2,7, bei 40°,6 in 2,4 und bei 49° in 2 Th. Wasser. J. Davy. Bei gelindem Erhitzen in einer Retorte wird es allmählich flüssig. Rose. (Das jetzt im Handel vorkommende Salz bleibt starr.) Nach Divers ein Gemenge des jetzt im Handel vorkom-

menden Salzes mit halb-gesättigtem kohlens. Ammoniak; auch ROSE's 5/4- und 7/4-saure Salze sind nach DIVERS solche Gemenge.

			URE.	J. DAVY.	H. ROSE.		KIRWAN.
4 H^3N	68	28,81	30,5	27,39	28,66	30,7	24
3 CO^2	132	55,93	54,5	54,58	50,55	53,4	52
2 H^2O	36	15,26	15,0	18,03	20,79	15,9	24
$2(H^4N.H.O^2.CO),H^4N.O.CO.H^2N$	236	100,00	100,0	100,00	100,00	100,0	100

Stickstoff und Bor.

A. *Stickstoffbor* oder *Borstickstoff*. NB. — *Vorkommen?* I, 2, 88, oben — *Bildung*. 1. Beim Weißglühen von amorphem Bor im Stickgase. H. DEVILLE u. WÖHLER. Bei Darstellung von krystallisirtem Bor mit Hülfe von Aluminium nach I, 2, 84 (2, a) findet sich das vom Aluminium nicht aufgenommene Bor in graues gesintertes Stickstoffbor verwandelt, welches durch Schmelzen mit Salpeter fast weiß erhalten wird. In dieser Masse zeigen sich Drusen von farblosen durchsichtigen mikroskopischen Krystallen, wahrscheinlich krystallisirtes Stickstoffbor. DEVILLE u. WÖHLER. — 2. Bei heftigem Weißglühen von Borsäure, die mit 1/4 ihres Gewichts an Kohle vermengt ist, im Stickgase. — 3. Amorphes Bor entzündet sich in trocknem (Stickoxydul oder) Stickoxydgase noch unter der Glühhitze und verbrennt mit blendender Feuererscheinung zu Borsäure und Stickstoffbor, krystallisches Bor zersetzt bei Glasschmelzhitze das Stickoxyd nicht. $5B + 3NO = B^2O^3 + 3NB$. — 4. Amorphes, vorher schwach geglühtes Bor verwandelt sich beim Glühen in getrocknetem Ammoniakgase unter Feuererscheinung und Entwicklung von Wasserstoff in hellgraues Stickstoffbor. DEVILLE u. WÖHLER. — 5. Beim Glühen von Borax, WÖHLER, von Borsäure, H. ROSE (*Pogg.* 80, 265; *J. B.* 1850, 279), mit Salmiak, nicht mit salpeters. Ammoniak. ROSE. Beim Glühen von Borax mit entwässertem Blutlaugensalz, WÖHLER, von Borsäure mit Cyankalium, Cyanquecksilber, Schwefelcyan oder Mellon, BALMAIN, mit Harnstoff. DARMSTADT. — 6. Die aus Borchlorid und Ammoniak entstehende weiße Verbindung verwandelt sich, wenn ihr Dampf mit Ammoniak durch ein glühendes Rohr getrieben wird, in weißes, beim Erhitzen an der Luft schön leuchtendes Stickstoffbor. C. A. MARTIUS (*Ann. Pharm.* 109, 80; *J. B.* 1858, 71). — 7. Durch Einwirken von Aethylamin auf Borchlorid wird eine schmelzbare Verbindung erzeugt, welche sich bei 200° unter Bildung von Stickstoffbor zersetzt. GUSTAVSON (*Zeitschr. Chem.* [2] 6, 521).

Darstellung. Man glüht ein trocknes und inniges Gemenge von 1 Th. entwässertem Borax mit 2 Th. Salmiak (von 7 Th. geschmolzener, sehr fein zerriebener Borsäure und 9 Th. Harnstoff, DARMSTADT) im Platintiegel, kocht die zerriebene Masse mit viel salzsäurehaltigem Wasser und wäscht mit heißem Wasser aus. So bleibt noch Borsäure beigemengt, welche durch vorsichtiges Behandeln mit Flußsäure nur theilweis entfernt werden kann. WÖHLER. Beim Auswaschen mit salzsäurefreiem Wasser geht der Borstickstoff durchs Filter. DARMSTADT. — 2. Man glüht entwässertes Blutlaugensalz mit wasserfreiem Borax, kocht die Masse nacheinander mit Salzsäure, Wasser, Kalilauge und nochmals mit Salzsäure aus, schmelzt sie zur Entfernung von Kohle bei gelinder Wärme mit Salpeter und wäscht mit Wasser aus. WÖHLER. BALMAIN erhitzt entweder ein Gemenge von 7 Th. wasserfreier Borsäure

mit 20 Th. Cyankalium, oder von 3 Th. Borsäure, 2 Th. Schwefel und 24 Th. Cyanquecksilber, oder von 7 Th. Borsäure mit 9 Th. Mellon zum Weißglühen und behandelt im ersteren Falle mit kochendem Wasser und mit Königswasser.

Eigenschaften. Weißes leichtes Pulver, welches auch bei 500-facher Vergrößerung völlig amorph, körnig und milchweiß erscheint. Läßt sich auf der Haut talkartig verreiben und ertheilt ihr große Glätte. Vollkommen feuerbeständig. Phosphorescirt (besonders stark nach dem Glühen im Chlorgase, DARMSTADT) an der Kante einer Flamme glänzender als andere Körper mit grünlichweißem Licht und oxydirt sich dabei sehr langsam. WÖHLER. BALMAIN.

			WÖHLER.		MARIGNAC. (1)	MARIGNAC. (2)	DARMSTADT. (1)	DARMSTADT. (2)
N	14	56,0	48,13 bis	51,36	45,56 bis	45,98	53,31	51,93
B	11	44,0	40,38 „	42,66	40,91 „	40,40	42,57	42,74
NB	25	100,0	88,51	94,02	86,47	86,38	95,88	94,67

Aus Borax und Salmiak, WÖHLER; aus Borsäure und Cyankalium (1), oder aus Borsäure, Cyanquecksilber und Schwefel (2), MARIGNAC (*Arch. scienc. phys. nat.* 17, 159; *Ann. Pharm.* 79, 247; *J. B.* 1851, 323); aus Borax und Salmiak (1), aus Borsäure und Harnstoff (2), DARMSTADT (*Dissertat.*, Göttingen 1869; aus dieser sind auch MARIGNAC's Analysen entnommen). Der Verlust wird der Beimengung von Borsäure zugeschrieben.

Zersetzungen. Entzündet sich nicht beim Erhitzen an der Luft und verbrennt nicht, wenn es im Sauerstoffgase geglüht wird, aber in der durch Sauerstoff angeblasenen Weingeistflamme unter Bildung von Borsäuredampf mit schwacher grünlichweißer Flamme. WÖHLER. — Wasserdampf zersetzt bei mäßiger Glühhitze in Ammoniak und Borsäure; auch beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erfolgt dieselbe Zersetzung. — Wird durch heißes Vitriolöl sehr langsam unter Bildung von schwefels. Ammoniak, durch Flußsäure etwas leichter unter Bildung von Fluorborammonium zersetzt. WÖHLER. Salzsäure verwandelt im zugeschmolzenen Rohr bei 160 bis 200° vollständig in Borsäure und Salmiak. DARMSTADT. Chlor wirkt bei mäßiger Glühhitze nicht ein, bei sehr starkem Glühen wird langsam Chlorbor gebildet. WÖHLER. DARMSTADT. — Wässriges Kali greift nicht an, schmelzendes Kalihydrat entwickelt reichlich Ammoniak. — Bildet beim Glühen mit kohlens. Kali bors. und cyans. Kali, ohne andere Producte; bei Ueberschuß an Borstickstoff entsteht auch Cyankalium. $NB + K^2.O^2.CO = K.O.BO + K.O.CN$. — Metalloxyde, wie Bleioxyd, Kupferoxyd oder Quecksilberoxyd, werden beim Glühen mit Stickstoffbor unter Bildung von Stickoxyd oder salpetriger Säure ohne Feuererscheinung reducirt. Beim Erhitzen mit salpeters. Bleioxyd bleibt bors. Bleioxyd. WÖHLER. Erleidet keine Veränderung beim Glühen in Wasserstoff oder Kohlensäure, WÖHLER, nicht im Jod- oder Schwefelkohlenstoffdampfe, DARMSTADT, verändert sich nicht beim Schmelzen mit Aluminium, H. DEVILLE u. WÖHLER, und geht mit Metallen keine Verbindungen ein. MARIGNAC. Gegen BALMAIN, welcher *Borstickstoffmetalle* beschrieb.

B. *Borsaures Ammoniumoxyd.* — a. $4H^3N,B^2O^3,4H^2O$? — BERZELIUS (*Pogg.* 2, 126, auch 90, 20) erhielt ein Mal ein bors. Ammoniumoxyd mit 30,31 Proc. H^3N, 37,93 B^2O^3, 31,73 H^2O (Rechn. 32,38; 33,33; 34,29), welches (die von BERZELIUS bezweifelte Richtigkeit seiner Analyse angenommen) dieses Salz sein könnte. RAMMELSBERG (*Pogg.* 90, 20).

b. $3H^3N,2B^2O^3$. — *α*. Mit $3H^2O$. — Man löst das Salz c im verschlossenen Gefäße in warmem sehr conc. Ammoniakwasser und läßt erkalten. ARFVEDSON (*Pogg.* 2, 130). — *β*. Mit $6H^2O$. — 100 Th. krystallisirte Borsäure, längere Zeit im Ammo-

niakgase befindlich, absorbiren 21 Th. Ammoniak (Rechn. für $3H^3N,2B^2O^3,6H^2O$ 20,56 Th.). Arfvedson.

			Arfvedson.
3 H^3N	51	20,82	21,55
2 B^2O^3	140	57,14	55,95
3 H^2O	54	22,04	22,50
$3H^3N,2B^2O^3,3H^2O$	245	100,00	100,00

c. $2H^3N,2B^2O^3,5H^2O = 2(H^4N.H.O^2.B^2O^3),3H^2O$. — Durch Auflösen von nicht zu viel Borsäure in warmem wässrigem Ammoniak, wobei die Temperatur steigt, und langsames Abkühlen. Gmelin. — Meist trübe, selten klare und durchsichtige Krystalle, die stark nach Ammoniak riechen, an der Luft weiß, matt und undurchsichtig werden und in e übergehen. Gmelin. Rammelsberg. Tetragonal, von pyramidalem Habitus. An dem vorherrschendem P (o) die Ecken durch 0P (c), ∞P∞ (a), die Kanten durch ∞P (p), P∞ (d) abgestumpft. — P = *114°55′ (Polkanten), 99°2′ (Mittelkante), P∞ = 126°22′ (Polkanten), 79°16′ (Mittelkante). Rammelsberg (*Pogg.* 90, 21; *J. B.* 1853, 321). Aehnlich Miller (*Trans. of the Cambridge Soc.* 3, 365; *Pogg.* 23, 558). — Löst sich in etwa 12 Th. kaltem Wasser, beim Erhitzen der Lösung Ammoniak entwickelnd.

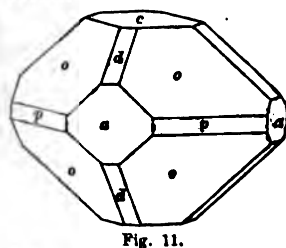


Fig. 11.

			Gmelin.	Soubeiran.	Laurent.	d'Heureuse.	Rammelsberg.
2 H^3N	34	12,87	12,5	13,54	12,6	12,65	12,72
2 B^2O^3	140	53,03	51,0	50,60	52,0	49,20	51,96
5 H^2O	90	34,10	36,5	36,45	35,4	38,15	35,32
$2H^3N,5B^2O^3,5H^2O$	264	100,00	100,0	100,00	100,0	100,00	100,00

Arfvedson erwähnt noch ein Salz mit 12,88 H^3N, 63,34 B^2O^3, 23,78 H^2O, nach Rammelsberg vielleicht $4H^3N,5B^2O^3,7H^2O$ (Rechn. 12,50; 64,34; 23,16).

d. $2H^3N,4B^2O^3,5H^2O$. — Als *Larderellit* an den Kratern der Borsäurelagunen. Gelbweiße, rhombische Tafeln mit Winkeln von 110°6′. Aus der Lösung in heißem Wasser krystallisirt das Salz $2H^3N,6B^2O^3,10H^2O$. Bechi (*Sill. Am. J.* [2] 17, 129; 19, 120; *J. pr. Chem.* 61, 438; 64, 433; *J. B.* 1854, 867).

			Bechi.	
2 H^3N	34	8,41	8,33	8,43
4 B^2O^3	280	69,31	68,65	69,24
5 H^2O	90	22,28	22,72	22,32
$2H^3N,4B^2O^3,5H^2O$	404	100,00	99,61	100,00

e. $2H^3N,4B^2O^3,7H^2O$ oder $2H^3N,5B^2O^3,9H^2O$. — Durch Sättigen von warmem wässrigem Ammoniak mit Borsäure und langsames Abkühlen. Gmelin. Krystallisirt stets beim Abdampfen der vorigen Salze in der Wärme, oder beim Erhitzen von in Ammoniak gelöster Borsäure, so lange noch Ammoniak zu riechen ist. Rammelsberg. — Wasserhelle luftbeständige Krystalle des rhombischen Systems. An dem vorherrschenden Oktaëder (p) erscheinen untergeordnet Abstumpfungen durch P (o) und ∞P$\bar{\infty}$ (P). — P = *116°0′, 114°44′ (Polkanten), 98°15′ (Mittelkante); P : P (über das Ende der Hauptaxe hin) = *81°45′. Rammelsberg (*Pogg.* 95, 199, seine früheren Angaben, *Pogg.* 90, 20, damit zurücknehmend). — Schabus (*Krystallgestalten*, 31) fügt noch das Brachydoma P$\breve{\infty}$ (= 78°2′ oben) hinzu, giebt aber den Kry-

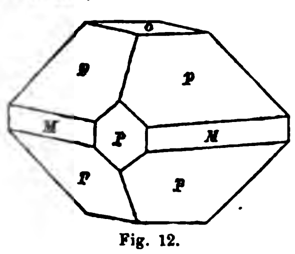


Fig. 12.

stallen die in der Fig. angedeutete Stellung. In der Regel Zwillinge. Das Brachydoma ist die Zwillingsebene und die Umdrehungsaxe steht senkrecht darauf. Anfangs geschmacklos, dann von brennend bitterem Geschmack, auf Pflanzenfarben alkalisch reagirend. GMELIN (*Schw.* 15, 258). — Schmilzt in der Hitze, aber hält nach LAURENT (*Compt. chim.* 1850, 33; *Ann. Pharm.* 76, 257; *J. B.* 1850, 256) beim Glühen noch Ammoniak zurück. Löst sich in etwa 8 Th. kaltem Wasser, auch diese Lösung verliert beim Kochen Ammoniak.

	a.	GMELIN.	ARFVEDSON.	LAURENT.	D'HEUREUSE.	RAMMELSBERG.		*β.*
2 H^3N	7,73	5,9	7,9	6,00	5,57	6,68	2 H^3N	6,23
4 B^2O^3	63,63	63,4	64,0	63,03	61,00	63,17	5 B^2O^3	64,10
7 H^2O	28,64	30,7	28,1	30,97	33,43	30,15	9 H^2O	29,67
	100,00	100,0	100,0	100,00	100,00	100,00		100,00
$2H^3N,4B^2O^3,7H^2O$							$2H^3N,5B^2O^3,9H^2O$	

RAMMELSBERG (*Pogg.* 95, 199; *J. B.* 1855, 299) folgert die Formel *β* aus dem Isomorphismus dieses Salzes mit dem Kalisalz. Für ein von SOUBEIRAN (*J. Pharm.* 11, 34) untersuchtes Salz mit 7,24 H^3N, 55,80 B^2O^3, 36,96 H^2O giebt RAMMELSBERG die Formel $2H^3N,4B^2O^3,10H^2O$ (Rechn. 6,88 H^3N, 56,68 B^2O^3, 36,44 H^2O).

Stickstoff und Phosphor.

A. *Phosphorstickstoff.* — Der Phosphorstickstoff von ROSE, LIEBIG u. WÖHLER ist Phospham, oder doch wasserstoffhaltig. H. SCHIFF (*Ann. Pharm.* 101, 299). BALMAIN's (*Lond. Edinb. Phil. Mag.* 24, 192; *Berzel. J. B.* 25, 67) Phosphorstickstoff, durch Eintragen von Phosphor in erhitzten weißen Präcipitat dargestellt, ist nicht wieder untersucht.

Leitet man den Dampf von Phosphorchlorid mit Hülfe von Stickgas über erhitztes Stickstoffmagnesium, so wird unter lebhaftem Erglühen, aber ohne bemerkbare Gasentwicklung, eine grauweiße Masse gebildet, welche durch Behandeln mit Wasser, verdünnter und heißer conc. Salzsäure vom meisten Magnesium befreit wird, aber sich dabei theilweis löst. Der ungelöste Antheil hält 25,14 Proc. N, 33,73 P, 9,17 Mg, in einem zweiten Falle 19,2 N, 36,0 P, 14,4 Mg [oder auf 42,6 N 57,4 P und auf 34,7 N 65,3 P (Rechn. für N^5P^3 43 und 57)], also vielleicht Phosphorstickstoff, nach der Gleichung $6PCl^5 + 5Mg^3N^2 = 15MgCl^2 + 2N^5P^3$ gebildet. BRIEGLEB u. GEUTHER (*Ann. Pharm.* 123, 236; *J. B.* 1862, 103).

B. *Phosphornitryl.* N.PO. — GERHARDT's *Biphosphamid*, SCHIFF's *Monophosphamid.* 1. Man erhitzt wohl getrocknetes Phosphamid, GERHARDT, Phosphortriamid, H. SCHIFF, bei Luftabschluß längere Zeit zum Glühen. $H^2N.PO.NH = N.PO + H^3N$ und $(H^2N)^3.PO = N.PO + 2H^3N$. GLADSTONE erhitzt in einer engen, an einem Ende offenen Glasröhre oder besser in sauerstofffreiem Gase. War das Phosphamid feucht, so entstehen Metaphosphorsäure und Ammoniak. GERHARDT. — 2. Man erhitzt das durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosphoroxychlorid erhaltene Gemenge von Amido- und Diamidophosphoroxychlorid und Salmiak sehr stark. GLADSTONE.

Eigenschaften. Amorphes weißes Pulver, verbindet sich weder mit Alkalien, noch mit Säuren, schmilzt bei heller Rothgluth und erstarrt beim Erkalten zur schwarzen glasigen Masse. GLADSTONE. GERHARDT. — Beim Schmelzen mit kohlens. Kali oder Aetzkali liefert es orthophosphors. Kali und Ammoniak. GERHARDT. Wird durch Salpetersäure nicht angegriffen, verpufft beim Schmelzen mit Salpeter; Chlor, Jod oder Schwefel lassen es unverändert. Beim Schmelzen in Schwefelwasserstoff wird es dunkel, klebrig und nimmt etwas an Gewicht zu. Beim Erhitzen im Wasserstoffgase ent-

steht Ammoniak; es entweichen Dämpfe von Phosphorsäure oder phosphoriger Säure mit leicht entzündlichem Phosphorwasserstoff, zugleich verdichtet sich Wasser und sublimirt ein rother Körper, wahrscheinlich unreines Phosphoroxyd. Immer bleibt ein Theil unangegriffen zurück.

			GERHARDT.	GLADSTONE.
P	31	50,82	50,6	50,73
O	16	26,23		
N	14	22,95	22,4	
N.PO	61	100,00		

C. *Stickoxyd-Phosphorsäure.* — Leitet man Stickoxyd über höchst conc. syrupdicke Phosphorsäure, so wird es allmählich verschluckt, wodurch sich die Säure verdickt, gelblich färbt und nach der Sättigung bei —20° zur unkrystallischen Masse gesteht. Diese schmilzt in der Wärme, bei +7 bis 8° sich selbst überlassen, erfüllt sie sich bald mit feinen Krystallnadeln, die beim Erwärmen schmelzen und bei +8° sich wieder erzeugen. Mischt man die Säure mit sehr wenig warmem Wasser, so erscheinen nach einigen Stunden größere vierseitige Säulen, welche sich lange erhalten, beim Auflösen in Wasser oder beim Erhitzen in Phosphorsäure und Stickoxydgas zerfallen. REINSCH (*J. pr. Chem.* 28, 391; *Berzel. J. B.* 24, 47).

D. *Phospham.* HN.PN. — *Phosphorstickstoff* von ROSE, LIEBIG u. WÖHLER. Bereits von H. DAVY durch Erhitzen von Phosphorchlorid im Ammoniakgase erhalten. — Entsteht bei Zersetzung der Producte, welche aus Phosphorchlorür, -Bromür oder Phosphorchlorid durch Ammoniak erzeugt werden (I, 2, 497), oder beim Einwirken von Salmiak auf Phosphorsulfid oder Phosphorchlorid. $P^2S^5 + 6H^4N.Cl = 2HN.PN + (H^4N)^2.S + 6HCl + 4H^2S$. — $PCl^5 + 2H^4N.Cl = HN.PN + 7HCl$. — *Darstellung.* 1. Man sättigt trocknes Phosphorchlorid durch Ueberleiten von Ammoniakgas und erhitzt das entstandene Product bei Luftabschluß, so lange noch Salmiak fortgeht. LIEBIG u. WÖHLER. GERHARDT. — 2. Man leitet den Dampf von Phosphorchlorid über bis zum Verdampfen erhitzten Salmiak. LIEBIG u. WÖHLER. GERHARDT. — 3. Man sättigt von freiem Phosphor gereinigtes abgekühltes Phosphorchlorür langsam mit Ammoniakgas, erhitzt das völlig trockne Product im Kohlensäurestrom bis zur Verflüchtigung des Salmiaks und läßt darin erkalten. H. ROSE. — 4. Man erhitzt ein inniges Gemenge von Phosphorsulfid und Salmiak in einer Retorte, zerreibt den gelblichen Rückstand und erhitzt ihn von Neuem bis kein Salmiak mehr entweicht. PAULI (*Ann. Pharm.* 101, 41; *J. B.* 1857, 100). — Auch durch Erhitzen eines Gemenges von Phosphorhyposulfit (Phosphorsulfür P^2S^3?) mit Salmiak, oder von amorphem Phosphor mit Salmiak und Schwefelblumen und beim Erhitzen von Phosphorcalcium mit Schwefel und Salmiak bildet sich Phospham. PAULI.

Eigenschaften. Lockeres weißes Pulver, bei abgehaltener Luft in ziemlich starker Rothglühhitze weder schmelzend, noch verdampfend. Unlöslich in Wasser.

Berechn.	nach	GERHARDT.	H. ROSE.	WÖHLER u. LIEBIG.	GERHARDT.	PAULI.
P	31	51,67	52,68	51	50,4	51,88
2 N	28	46,67	47,32	49		28,73 bis 33,07
H	1	1,66			0,34 bis 0,88	1,49
HN.PN	60	100,00				

Zersetzungen. 1. Stößt an der Luft erhitzt weiße Nebel von Phosphorsäure aus und oxydirt sich langsam ohne Flamme. H. ROSE. — 2. Angefeuchtet und erhitzt liefert das Phospham Metaphosphorsäure und Am-

moniak. $HN.PN + 3H^2O = H.O.PO^2 + 2H^3N$. GERHARDT. — 3. Wird durch verdünnte Salpetersäure kaum verändert, durch conc. langsam zu Phosphorsäure oxydirt, H. ROSE; wird nicht von rauchender Salpetersäure gelöst. PAULI. — 4. Löst sich in Vitriolöl unter Entwicklung von schwefliger Säure, die Lösung enthält Phosphorsäure. H. ROSE. — 5. Verpufft heftig beim Erhitzen mit salpeters. Salzen, H. ROSE; mit chlors. Kali unter Entwicklung von Chlorgas. WÖHLER u. LIEBIG. — 6. Zersetzt sich beim Schmelzen mit (wasserhaltigem, PAULI) Kalihydrat leicht zu phosphors. Alkali und Ammoniak, oft unter Feuerentwicklung, mit Barythydrat stets unter solcher. H. ROSE. $HN.PN + 3K.O.H + H^2O = K^3.O^3.PO + 2H^3N$. Auch beim Glühen von Phospham mit kohlens. Alkalien entsteht unter Entwicklung von Kohlensäure (und Ammoniak) phosphors. Alkali. H. ROSE. — 7. Entwickelt beim Schmelzen mit Zink Ammoniak. PAULI. — 8. Erhitztes Quecksilberoxyd zersetzt unter Schmelzen, Feuererscheinung und Bildung von phosphors. Quecksilberoxyd. Auch beim Erhitzen mit Kupferoxyd zeigt sich Feuererscheinung unter Bildung von Untersalpetersäure. WÖHLER u. LIEBIG. — 9. Trocknes Schwefelwasserstoffgas zersetzt in der Glühhitze unter Bildung von Schwefelphosphor und Ammoniak. PAULI. Die Zersetzung erfolgt unter Bildung von weißen Nebeln, die sich zu einem weißen oder gelblichweißen Pulver verdichten. Dieses Pulver entzündet sich bei Sommerwärme an der Luft und verbrennt mit starker weißer Flamme, Phosphorsäure lassend. Es wird durch Salpetersäure mit Heftigkeit oxydirt und bis auf etwas Schwefel gelöst, die Lösung enthält Schwefelsäure und Phosphorsäure; in den Dämpfen der Untersalpetersäure entzündet es sich. Es ist frisch bereitet geruchlos, erhält aber an der Luft nach längerer Zeit den Geruch nach Schwefelwasserstoff. Es bildet mit Wasser eine milchige, nach Schwefelwasserstoff riechende Lösung, welche bei Luftabschluß nach einiger Zeit Schwefel absetzt; die darüber stehende Flüssigkeit enthält Phosphorsäure. Es entwickelt mit Kalihydrat Ammoniak, löst sich völlig in heißer Kalilauge, nicht in wässrigem Ammoniak oder Salzsäure, welche dadurch milchig werden. H. ROSE. Wohl mit Salmiak verunreinigter Schwefelphosphor, da nach GERHARDT das Phospham nicht frei von Chlorophosphamid erhalten wird. — 10. Trockner Wasserstoff über glühendes Phospham geleitet, zersetzt zu Ammoniak und Phosphor. — 11. Trocknes Chlor, Salzsäure-, Kohlensäure- oder Ammoniakgas zersetzen nicht, außer daß bei Gegenwart von Feuchtigkeit Salzsäure etwas Salmiak erzeugt. — Wird nicht durch Schmelzen und Destilliren mit Schwefel zersetzt, nicht durch verdünnte Salzsäure, Schwefelsäure und nicht durch kochende Alkalilösungen gelöst oder zersetzt. H. ROSE.

E. *Phosphamid.* $PN^2H^3O = H^2N.PO.NH$. — SCHIFF's *Biphosphamid.* — Man sättigt Phosphorchlorid mit Ammoniakgas, entzieht der weißen Masse den erzeugten Salmiak meist durch Wasser und völlig durch kurzes Kochen mit verdünntem kohlens. Kali oder Aetzkali, dann mit verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure und Waschen mit Wasser, bis beim Erhitzen einer Probe kein Sublimat von Salmiak entsteht. — Weißes Pulver. Entwickelt, für sich bei Luftabschluß erhitzt, Ammoniak, WÖHLER u. LIEBIG, und hinterläßt Phosphornitryl. GERHARDT. Feucht erhitzt geht es nach GERHARDT vollständig, nach GLADSTONE unvollständig in Ammoniak und Phosphorsäure über. Wird Phosphamid an der Luft allmählich auf 200 bis 300° erhitzt, so entweicht Ammoniak, die Masse nimmt unter Oxydation an Gewicht zu, wird dunkel und zerfällt mit Wasser in unlösliches Phosphornitryl und lösliches phosphors. Ammoniak. — Unlöslich in Wasser, wird aber beim Kochen damit langsam zu Phosphorsäure und Ammoniak zersetzt, rascher bei Gegenwart von Aetzkali. Kochende conc. Salzsäure läßt unverändert. Conc. Schwefel-

säure wirkt in der Kälte nicht ein, beim Erhitzen werden schweflige Säure, Phosphorsäure und Ammoniak gebildet. Heiße, mäßig verdünnte Schwefelsäure löst ohne Gasentwicklung zum phosphorsäurehaltigen Syrup, welcher nach einiger Zeit Krystalle von halbgesättigtem schwefels. Ammoniak absetzt. $PH^3N^2O + 2H^2.O^2.SO^2 + 3H^2O = H^3.O^3.PO + 2(H^4N.H.O^2.SO^2)$. GERHARDT. Beim Schmelzen mit Aetzkali oder kohlens. Kali wird unter Ammoniakentwicklung orthophosphors. Kali gebildet. Phosphamid widersteht den meisten Oxydationsmitteln und wird beim Kochen mit Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure nicht angegriffen. Beim Schmelzen mit Salpeter wird es langsam oxydirt; beim Erhitzen mit chlors. Kali verpufft es. Chlor wirkt bei keiner Temperatur darauf ein.

			WÖHLER u. LIEBIG.	GERHARDT.
P	31	39,74	40,68	40,35
2 N	28	35,89	35,05	35,00
3 H	3	3,84		3,90
O	16	20,53		
$H^2N.PO.NH$	78	100,00		

F. *Phosphortriamid.* $(H^2N)^3.PO$. — *Triphosphamid* von SCHIFF. Man leitet völlig wasserfreies Ammoniak langsam zu Phosphoroxychlorid, so daß sich die Masse nicht zu stark erhitzt, zerreibt sie, behandelt nochmals mit Ammoniak und wiederholt dieses Zerreiben und Zuleiten von Ammoniak bis zur völligen Sättigung, wobei man zuletzt erwärmt und gepulvert im Ammoniakgase längere Zeit stehen läßt. Hierauf wird der erzeugte Salmiak durch kaltes oder kochendes Wasser entfernt. — Weiße amorphe Masse, welche beim Erhitzen unter Entweichen von Ammoniak zu Phosphornitryl wird. $(H^2N)^3.PO = N.PO + 2H^3N$. Glühverlust gefunden 36,25, berechnet 35,79 Proc. Wird durch langes Kochen mit Salzsäure oder Salpetersäure, leichter durch Kochen mit Königswasser zersetzt. Schwefelsäure oder Salpeterschwefelsäure lösen beim Erwärmen leicht zu Phosphorsäure und Ammoniak, dieselbe Zersetzung bewirkt schmelzendes Aetzkali. Kochendes Wasser, Kalilauge und verdünnte Säuren greifen Phosphortriamid nicht an. H. SCHIFF (*Ann. Pharm.* 101, 300; *J. B.* 1857, 98. — *Zeitschr. Chem.* [2] 5, 609; *J. B.* 1869, 237). GLADSTONE gelang die Darstellung dieses Körpers nicht. Vergl. unten Amidotetraphosphorsäure (I, 2, 531) und I, 2, 498.

			SCHIFF.
P	31	32,63	32,68
3 N	42	44,21	44,60
6 H	6	6,32	
O	16	16,84	
$(H^2N)^3.PO$	95	100,00	

G. *Phosphoroxyd-Ammoniak.* — 100 Th. von LE VERRIER's Phosphor[oxyd] (I, 2, 107) absorbiren schnell 4,8 bis 4,9 Th. Ammoniak, dann nichts mehr. [Rechn.] für $5P^4O + 2H^3N$ 4,86 Th. — Die Verbindung ist schwarz, verliert an d[er Luft] einen Theil des Ammoniaks und giebt den Rest an kalte Schwefelsäure od[er Salz]säure erst im Laufe von 24 Stunden, in der Wärme schnell ab, unter Her[stellung] der rothen Farbe des Oxyds. — Auch in wässrigem Ammoniak schwärzt s[ich das] Phosphoroxyd, zersetzt sich aber bald in Phosphorwasserstoffgas und phospho[rs. Am]moniak. LE VERRIER (*Ann. Chim. Phys.* 65, 266).

Phosphor verwandelt sich nach BÖCKMANN (*Verhalten des Phosphors* [in Gas]arten, Erlangen 1800, 297) und A. VOGEL (*Gilb.* 45, 66; 48, 376) im Ammon[iakgas] in ein schwarzbraunes, ammoniakhaltendes Pulver, welches nach einigen Tag[en]

es nicht mit Ammoniakwasser befeuchtet ist, gelb wird. Diese Verbindung zeigt die langsame Verbrennung erst über 25° und entzündet sich erst bei 90°. Im Chlorgase verbrennt sie bei gewöhnlicher Temperatur mit gelblichweißer, viel lebhafterer Flamme als Phosphor. Sie wird in der Hitze roth und schmilzt erst bei Rothgluth, wobei sie Ammoniak und Phosphorwasserstoff entwickelt. Kalihydrat bildet mit ihr, unter Abscheidung von Ammoniakgas, eine braune weiche Masse, aus welcher Salzsäure Phosphorwasserstoffgas austreibt. — Salzsäure entzieht dem Phosphorammoniak selbst in der Siedhitze nur wenig Ammoniak. A. VOGEL. BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* 67, 229) gelang die Darstellung nicht, der Phosphor im Ammoniakgase sublimirte im Sonnenlichte und färbte sich dunkler, ohne Ammoniak zu absorbiren. FLÜCKIGER, BLONDLOT und COMMAILLE erhielten denselben oder einen ähnlichen Körper, welcher aber nach BLONDLOT amorpher Phosphor, nach COMMAILLE Wasserstoffphosphor ist. S. I, 2, 100 und 134.

H. *Unterphosphorigsaures Ammoniumoxyd.* — Man zerlegt unterphosphorigs. Baryt mit schwefels. Ammoniak, verdunstet das Filtrat zur Trockne und zieht mit heißem Weingeist aus. WURTZ. — Große, unregelmäßig hexagonale Blätter, welche bei 200° ohne Wasserverlust schmelzen und beim Erkalten krystallisch gestehen. Zersetzt sich bei 240° unter Entwicklung von Wasser und selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff, WURTZ, nach H. ROSE (*Pogg.* 12, 85) geht zuvor Ammoniak fort. — Weniger zerfließlich als das Kalisalz, WURTZ (*Ann. Chim. Phys.* [3] 7, 193; *Ann. Pharm.* 58, 52), löst sich sehr leicht in absolutem Weingeist. DULONG.

	Krystalle.		WURTZ.
N	14	16,87	16,68
6 H	6	7,23	7,24
P	31	37,35	
2 O	32	38,55	
$H^4N.O.PH^2O$	83	100,00	

I. *Phosphorigsaures Ammoniumoxyd.* — Wässrige phosphorige Säure, mit Ammoniak übersättigt und (neben Vitriolöl, WURTZ) verdunstet, liefert große vierseitige, mit vier Flächen zugespitzte Säulen. FOURCROY u. VAUQUELIN. H. ROSE (*Pogg.* 9, 28). — Die Krystalle verlieren im Vacuum oder beim Verdunsten ihrer Lösung in der Wärme Ammoniak, sie verlieren bei 100° rasch 13 Proc. Wasser mit etwas Ammoniak, bei längerem Erwärmen geht noch Ammoniak fort. WURTZ (*Ann. Pharm.* 58, 66). Nachdem beim Erhitzen Ammoniak entwichen ist, bleibt phosphorige Säure, welche in etwas stärkerer Hitze in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure zerfällt. H. ROSE. Zerfließlich.

	Krystalle.		WURTZ.
2 N	28	20,89	21,41
P	31	23,13	
11 H	11	8,21	8,14
4 O	64	47,77	
$(H^4N)^2.O^2.PHO,H^2O$	134	100,00	

K. *Orthophosphorsaures Ammoniumoxyd.* — a. *Gesättigtes.* — Eine concentrirte Lösung des Salzes b erstarrt beim Uebergießen mit conc. wässrigem Ammoniak zum Krystallbrei dieses Salzes. BERZELIUS. Löst sich in warmem wässrigem Ammoniak und krystallisirt beim Erkalten in kurzen Säulen. An trockner Luft ziemlich haltbar, verliert beim Kochen seiner Lösung $^2/_3$ des darin enthaltenen Ammoniaks. KRAUT (*Chem. Centr.* 1855, 894).

— b. *Zweidrittel-gesättigtes.* — Findet sich im Ischaboeguano. TH. J. HERAPATH (*Chem. Soc. Qu. J.* 2, 70; *J. B.* 1849, 775). Aus Phosphorsäure und überschüssigem reinem oder kohlens. Ammoniak und freiwilliges Verdunsten.

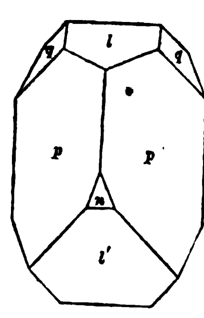


Fig. 13.

Große wasserhelle Krystalle des monoklinischen Systems. Die Krystalle erhalten ihren säulenförmigen Habitus durch Vorherrschen von ∞P (p), welches durch das basische Pinakoid (l) und das Orthodoma P∞ (l′) geschlossen wird. Untergeordnet erscheinen die Hemipyramide P, das Klinodoma P∞̀ (q) und das Orthodoma 2P∞ (n). — ∞P : ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) = *84°30′; 0P : ∞P = *109°44′; 0P : ∞P = *105°23′; P∞ : ∞P = 119°28′; P∞ : 2P∞ = 162°0′; P∞̀ : P∞̀ (oben) = 66°40′; P : P (über P∞) = 83°3′. MITSCHERLICH (*Ann. Chim. Phys.* 19, 385). BROOKE (*Ann. Phil.* 22, 285). Ueber die Isomorphie dieses Salzes mit phosphorsaurem Thalliumoxydul siehe RAMMELSBERG (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 278). — Spec. Gew. 1,619, H. SCHIFF (*Ann. Pharm.* 112, 88; *J. B.* 1859, 16), 1,678. BUIGNET (*J. B.* 1861, 15). Verwittert oberflächlich an feuchter Luft, durch Verlust von Ammoniak. Schmilzt in der Hitze, wird dann trocken und verwandelt sich in der Glühhitze unter langsamem und unvollständigem Verlust des Ammoniaks in Metaphosphorsäure, welche nach PROUST 62 Proc. (Rechn. 60,6) des Salzes beträgt. — Löst sich in 4 Th. kaltem, in weniger heißem Wasser, die Lösung verliert beim Kochen die Hälfte des Ammoniaks. Löst sich nicht in Weingeist. — Schmeckt kühlend, salzig stechend. Reagirt alkalisch.

a.			KRAUT.
6 H^3N	102	25,12	24,98
P^2O^5	142	34,97	35,70
9 H^2O	162	39,91	
$(H^4N)^3.O^3.PO,3H^2O$	406	100,00	

b.			MITSCHERLICH.	HERAPATH.
4 H^3N	68	25,76		23,98
P^2O^5	142	[illegible],79	54,43	52,96
3 H^2O	54	20,[illegible]		23,06
$(H^4N)^2.H.O^3.PO$	264	100,00		100,00

c. *Drittel-gesättigtes.* — Man versetzt wässriges Ammoniak so lange mit Phosphorsäure, bis die Flüssigkeit Lackmus stark röthet und Chlorbarium nicht mehr fällt. Tetragonal, isomorph mit dem entsprechenden Kalisalze. ∞P, P. — P = 119°46′ (Polkante), 90°26′ (Mittelkante); P : P (über die Polecke hin) = *89°35′. — Löst sich weniger leicht in Wasser als b. MITSCHERLICH. Spec. Gew. 1,758. H. SCHIFF.

L. *Orthophosphorsaures Hydroxylamin.* $(H^3N.O.H)^3.O^3.PO$. — Durch Vermischen von salzs. oder schwefels. Hydroxylamin mit phosphors. Natron. — Kleine, trübe, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle, deren Lösung beim Verdunsten einen unkrystallisirbaren Syrup läßt. Hält, neben Vitriolöl getrocknet, 15,83 Proc. Phosphor (Rechn. = 15,74 Proc.). W. LOSSEN.

M. *Pyrophosphorsaures Ammoniumoxyd.* — a. *Gesättigtes.* — Man übersättigt Pyrophosphorsäure mit Ammoniak und vermischt mit Weingeist, wodurch die Flüssigkeit sich trübt und in 24 Stunden Krystalle absetzt. — Kleine Krystallblättchen von alkalischer Reaction, leicht löslich in Wasser. Verwandelt sich beim Kochen der wässrigen Lösung in b, beim Erwärmen mit Ammoniak in orthophosphors. Salz. SCHWARZENBERG. — b. *Halb-gesättigtes.* — Man löst a in Essigsäure und vermischt mit Weingeist, wodurch ein Syrup gefällt wird, der sich in perlglänzende Blättchen verwandelt. Diese werden durch Waschen mit Weingeist vom essigs. Ammoniak befreit. — Leicht mit saurer Reaction in Wasser löslich, welche Lösung ohne Orthophosphorsäure zu bilden gekocht werden kann. SCHWARZENBERG (*Ann. Pharm.* 65, 141; *J. B.* 1847 u. 1848, 346).

	a.		Schwarzenberg.
4 H^3N	68	27,64	27,27
P^2O^5	142	57,72	57,76
2 H^2O	36	14,64	14,97
$(H^4N)^4.O^4.P^2O^3$	246	100,00	100,00

	b.		Schwarzenberg.
2 H^3N	34	16,04	17,24
P^2O^5	142	66,98	66,64
2 H^2O	36	16,98	16,12
$(H^4N)^2.H^2.O^4.P^2O^3$	212	100,00	100,00

N. *Dimetaphosphorsaures Ammoniumoxyd.* — Man zersetzt dimetaphosphors. Kupferoxyd durch Schwefelammonium, dem Ammoniak zugefügt ist, filtrirt und mischt die conc. Lösung mit Weingeist. — Kurze Säulen des monoklinischen Systems, in 1,15 Th. kaltem oder heißem Wasser löslich. — Wird bei anhaltendem Erhitzen auf 200 bis 250° ohne Gewichtsverlust zu undurchsichtigem, unlöslichem monometaphosphorsaurem Salz, $H^4N.O.PO^2$, welches sich auch bei 300° nicht verändert, in der Glühhitze schmilzt und dabei nur einen Theil des Ammoniaks verliert. Fleitmann (*Pogg.* 78, 233 u. 338; *Ann. Pharm.* 72, 236; *J. B.* 1849, 237).

			Fleitmann.
2 H^3N	34	17,53	17,71
P^2O^5	142	73,19	72,91
H^2O	18	9,28	9,38
$(H^4N)^2.O^2.P^2O^4$	194	100,00	100,00

O. *Amidopyrophosphorsäure.* — a. *Pyrophosphaminsäure.* $P^2NH^5O^6 = H^3.O^3.P^2O^3.NH^2$. *Stickstoffphosphorsäure.* — 1. Bei Zersetzung des pyrophosphornitrylsauren Ammoniaks durch Wasser. $H^4N.O.P^2O^3.N + 2H^2O = H^3.O^3.P^2O^3.NH^2 + H^3N$. — 2. Beim Erhitzen und anscheinend auch bei längerem Stehen von wässriger Pyrophosphordiaminsäure, vor dem später sich bildenden phosphors. Ammoniumoxyd. $H^2.O^2.P^2O^3.(NH^2)^2 + H^2O = H^3.O^3.P^2O^3.NH^2 + H^3N$. — 3. Sättigt man wässrige Pyrophosphorsäure mit Ammoniak und vermischt mit nicht überschüssigem Barytwasser, so wird ein Niederschlag erzeugt, der wie pyrophosphamins. Baryt sich beim Erhitzen schwärzt und Ammoniak entwickelt. Aehnlich verhalten sich Bleizucker oder Eisenchlorid gegen ammoniakalische Pyrophosphorsäure. — Die pyrophosphamins. Salze, $M^3.O^3.P^2O^3.NH^2$, werden durch Erhitzen von pyrophosphordiamins. Alkali mit sauren Metallsalzlösungen gefällt. $M^2.O^2.P^2O^3.(NH^2)^2 + MCl + H^2O = M^3.O^3.P^2O^3.NH^2 + H^4N.Cl$. Sie lösen sich nicht in Wasser, nur zum Theil in Säuren, das Eisenoxydsalz ist besonders charakteristisch. Gladstone u. Holmes.

b. *Pyrophosphordiaminsäure.* $P^2N^2H^6O^5 = H^2.O^2.P^2O^3.(NH^2)^2$. — *Deutostickstoffphosphorsäure.* Schiff's *Phosphaminsäure.* — 1. Aus Chlorphosphorstickstoff beim Behandeln mit weingeistigen Alkalien und langsam beim Behandeln mit Wasser. $2P^3N^3Cl^6 + 15H^2O = 3H^2.O^2.P^2O^3.(NH^2)^2 + 12HCl$. Gladstone u. Holmes. — 2. Bei der Einwirkung von Ammoniakgas auf Phosphorsäureanhydrid. Schiff. $P^2O^5 + 2H^3N = H^2.O^2.P^2O^3.(NH^2)^2$. — 3. Aus Amido- oder Biamidophosphoroxychlorid (I, 2, 498) durch Wasser. Gladstone u. Holmes. — 4. Aus den höher amidirten Phosphorsäuren bei längerem Kochen mit Wasser oder Säuren. Gladstone u. Holmes. — 5. Beim Erhitzen von Phosphamid mit Schwefelsäure. $2H^2N.PO.NH + H^2.O^2.SO^2 + 3H^2O = H^2.O^2.P^2O^3.(NH^2)^2 + (H^4N)^2.O^2.SO^2$. Gladstone u. Holmes.

Darstellung. 1. Man sättigt Phosphoroxychlorid bei niedriger Temperatur mit Ammoniakgas und behandelt das Product mit Wasser. $2POCl^3 + 2H^3N + 3H^2O = H^2.O^2.P^2O^3.(NH^2)^2 + 6HCl$. — 2. Man tropft Phosphor-

oxychlorid in Ammoniakwasser von 0,880 spec. Gew. — Verbrennt man Phosphor in einem großen Gefäße, auf dessen Boden sich etwas des stärksten Ammoniakwassers befindet, so bildet sich ebenfalls pyrophosphordiamins. Ammoniumoxyd. — 3. Man wirft Stücke von Phosphorchlorid in stärkstes abgekühltes Ammoniakwasser, wodurch ein Gemenge dieser und der folgenden Säure erzeugt wird. GLADSTONE u. HOLMES.

Farblose amorphe Masse. — Zerfällt beim Erhitzen für sich in Phosphorsäureanhydrid und Ammoniak, beim Kochen ihrer wässrigen Lösung oder ihrer Salze mit überschüssigen Metallsalzlösungen in Pyrophosphaminsäure und Ammoniak. Vermischt man daher mit Schwefelsäure stark angesäuerte Pyrophosphordiaminsäure mit Eisenchlorid, bis die Lösung roth geworden, und erhitzt zum Sieden, so entsteht eine Trübung, bei größeren Mengen ein gelatinöser Niederschlag von pyrophosphamins. Eisenoxyd, welcher sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen unter Ammoniakentwicklung schwärzt. Unlösliche pyrophosphordiamins. Salze zeigen dieses Verhalten nach dem Lösen in mäßig verdünnter Schwefelsäure. — Die Säure löst sich leicht in Wasser und Weingeist. Sie ist zweibasisch; nur gesättigte Salze sind mit Sicherheit bekannt. Die unlöslichen Metallsalze lösen sich alle in Salmiak; in Säuren schwieriger als die orthophosphors. Salze; beim Erhitzen für sich, leichter beim Schmelzen mit Kalihydrat, entwickeln sie Ammoniak. Die Säure kann nur durch mehrmaliges Eindampfen mit Salpetersäure unter Zusatz von chlors. Kali vollständig in Phosphorsäure umgewandelt werden. GLADSTONE u. HOLMES. H. SCHIFF.

Pyrophosphordiaminsaures Ammoniumoxyd. $(H^4N)^2.O^2.P^2O^3.(NH^2)^2$. — Aus der Säure und Ammoniak. Strahlig-krystallische Masse. SCHIFF.

c. *Pyrophosphortriaminsäure.* $P^2N^3H^7O^4 = H.O.P^2O^3.(NH^2)^3$. — Man sättigt Phosphoroxychlorid, ohne auf die eintretende Erhitzung Rücksicht zu nehmen, mit Ammoniakgas, erhitzt kurze Zeit auf 220° und kocht nicht zu lange mit Wasser. $2POCl^3 + 8H^3N + 2H^2O = H.O.P^2O^3.(NH^2)^3 + 6HCl + 5H^3N$. — Weißes amorphes geschmackloses Pulver, welches beim Erhitzen in Ammoniak und das Ammoniumoxydsalz der folgenden Säure, beim Kochen mit Wasser in Pyrophosphordiaminsäure und Ammoniak, beim Kochen mit Salzsäure in Phosphorsäure und Chlorammonium zerfällt. Starke Schwefelsäure löst beim Erhitzen zu Pyrophosphordiaminsäure und schwefels. Ammoniak.

Die Säure röthet angefeuchtetes Lackmuspapier und treibt aus kohlensauren Salzen Kohlensäure aus. Sie bildet vier Reihen Salze, 1 bis 4 At. Base haltend, daher sie GLADSTONE als $H^4.O^4.P^2.(NH)^3$ betrachtet. Die Salze, auch die der Alkalien, sind unlöslich in Wasser, zum Theil auch in Säuren. In Metallsalzlösungen vertheilt, vereinigt sich die Säure mit den Oxyden zu unlöslichen Salzen. GLADSTONE u. HOLMES.

			GLADSTONE u. HOLMES.
2 P	62	35,43	35,23
3 N	42	24,00	23,84
7 H	7	4,00	3,93
4 O	64	36,57	
$H.O.P^2O^3.(NH^2)^3$	175	100,00	

Pyrophosphortriaminsaures Ammoniumoxyd. $H^4N.O.P^2O^3.(NH^2)^3$. — Man zersetzt kohlens. Ammoniak durch die Säure. — Weiße unlösliche zusammengebackene Masse. GLADSTONE u. HOLMES.

			Gladstone u. Holmes.
2 P	62	32,29	32,61
4 N	56	29,17	28,90 bis 29,34
10 H	10	5,21	
4 O	64	33,33	
$H^4N.O.P^2O^3.(NH^2)^3$	192	100,00	

d. *Pyrophosphornitrylsäure.* $P^2NHO^4 = H.O.P^2O^3.N.$ — Nicht im freien Zustande bekannt. — Beim Erhitzen von pyrophosphortriamins. Kali wird unter Entweichen von 2 At. Ammoniak (gef. 10,6 Proc., Holmes, 10,8, Gladstone; ber. 15,9) pyrophosphornitryls. Kali als durchscheinende geschmolzene Masse erhalten, welche sich in Wasser nicht löst, aber fein zerrieben und mit Wasser diffundirt, eine Lösung giebt, in der salpeters. Silberoxyd einen Niederschlag erzeugt, der nahe die für $Ag.O.P^2O^3.N$ berechnete Zusammensetzung hat. Gladstone.

Pyrophosphornitrylsaures Ammoniumoxyd. $H^4N.O.P^2O^3.N.$ — Bleibt beim Erhitzen von Pyrophosphortriaminsäure, wobei 1 At. Ammoniak fortgeht (gef. 9,87 Proc., Holmes, 9,3, Gladstone; ber. 9,71 Proc. H^3N) als graue halbgeschmolzene Masse. $H.O.P^2O^3.(NH^2)^3 - H^3N = H^4N.O.P^2O^3.N.$ Unlöslich in Wasser, wird durch dasselbe langsam in Ammoniak, Pyrophosphaminsäure mit Spuren Tetraphosphaminsäure zersetzt. Säuren scheiden aus dem Salz keine Pyrophosphornitrylsäure ab. Gladstone.

			Gladstone.
2 P	62	39,24	39,15
2 N	28	17,72	17,55
4 H	4	2,52	
4 O	64	40,51	
$H^4N.O.P^2O^3.N$	158	100,00	

P. *Amido-Tetraphosphorsäure.* — a. *Tetraphosphordiaminsäure.* $P^4N^2H^8O^{11} = H^4.O^4.P^4O^7.(NH^2)^2.$ — Nur als Ammoniumoxydsalz bekannt. — Wird Phosphoroxychlorid bei gemäßigter Temperatur mit Ammoniakgas behandelt, so entsteht ein in Wasser fast völlig lösliches Gemenge von Ammoniaksalzen der Pyrophosphordiaminsäure und verschiedener Amidotetraphosphorsäuren, welche letzteren aus der wässrigen Lösung durch Weingeist gefällt werden. Hierbei wird entweder ein flüssiger Niederschlag von $^3/_4$-gesättigtem tetraphosphordiamins. Ammoniumoxyd, oder ein fester oder flockiger erhalten. Man wäscht ersteren mit Weingeist, löst in Wasser, fällt wieder mit Weingeist und trocknet im Vacuum über Vitriolöl. — Das *$^3/_4$-gesättigte tetraphosphordiaminsaure Ammoniumoxyd* ist eine halbflüssige sehr hygroskopische Masse, welche durch Kochen mit Salzsäure in Orthophosphorsäure und Salmiak zersetzt wird. — Für sich auf 100° erhitzt, verwandelt es sich unter Entwicklung von Ammoniak und eines nach Nicotin riechenden Körpers in eine feste weiße Masse, die hauptsächlich pyrophosphamins. Ammoniak zu sein scheint. Zersetzung bei höherer Temperatur s. b. — Es vereinigt sich mit Ammoniak zu einer in Wasser wenig, in Weingeist leicht löslichen Flüssigkeit und wird durch Säuren unverändert wieder abgeschieden. Kalte Kalilauge zersetzt unter Ammoniakentwicklung. Das wässrige Ammoniaksalz wird durch viele Metallsalze gefällt; aber kann aus diesen Niederschlägen durch Säure nicht wieder abgeschieden werden, auch enthalten die Niederschläge weniger als 5 At. Stickstoff auf 1 At. Metall und sind wahrscheinlich Gemenge von verschiedenen Pyrophosphaminsäuren mit c. Der durch Silbersalpeter erzeugte Niederschlag ist weiß, flockig, etwas in Wasser löslich, der durch ammoniakalisches Silbersalz gelb und schwer. Wird aber das Ammoniaksalz mit Weingeist bedeckt ein Jahr hingestellt, so verwandelt es sich in Krystalle, deren wässrige Lösung durch Silbersalze, nicht durch Eisenoxydsalze gefällt wird, und welche beim Verdunsten mit Wasser in Phosphorsäure und Ammoniak zerfallen. Also sind diese Krystalle wohl das Ammoniaksalz einer neuen Säure. Gladstone.

Ammoniaksalz.			Gladstone.
4 P	124	32,04	31,63
5 N	70	18,09	17,67
17 H	17	4,39	
11 O	176	45,48	
$(H^4N)^3.H.O^4.P^4O^7.(NH^2)^2$	387	100,00	

b. $P^4N^4H^{16}O^{12}$. — Erhitzt man den vorigen Körper auf 220°, so wird unter Entweichen von Ammoniak ein Rückstand erhalten, welchen kaltes Wasser in lösliche Pyrophosphordiaminsäure, vielleicht auch Tetraphosphortetraminsäure, und in einen in kaltem Wasser unlöslichen Theil zerlegt. Letzterer ist leicht löslich in warmem Wasser und verdünnten Säuren, zerfällt aber dabei in Pyrophosphordiaminsäure. Gladstone.

Unlöslicher Theil.			Gladstone.
4 P	124	31,96	32,36
4 N	56	14,43	14,18
16 H	16	4,12	
12 O	192	49,49	
$P^4N^4H^{16}O^{12}$	388	100,00	

Vielleicht halb-gesättigtes tetraphosphordiamins. Ammoniumoxyd. $(H^4N)^3.H.O^4.P^4O^7.(NH^2)^2 - H^3N = (H^4N)^2.H^2.O^4.P^4O^7.(NH^2)^2$. Gladstone.

c. *Tetraphosphortetraminsäure.* $P^4N^4H^{10}O^9 = H^2.O^2.P^4O^7.(NH^2)^4$. — Entsteht bei Zersetzung der durch Tetraphosphordiaminsäure in Metallsalzen hervorgebrachten Niederschläge. — Hat man nach a (I, 2, 531) das aus Phosphoroxychlorid und Ammoniak erhaltene Product aus der wässrigen Lösung durch Weingeist gefällt, so erhält man, wie oben erwähnt, bisweilen einen festen flockigen Niederschlag. Dieser besteht größtentheils aus der Säure und etwas des flüssigen Körpers a. Um letzteren in Tetraphosphortetraminsäure überzuführen, löst man in Wasser, fügt viel Mineralsäure hinzu, fällt durch Weingeist und wiederholt diese Operationen einige Male, bis der flockige Niederschlag ziemlich unlöslich in Wasser und nach dem Trocknen zerreiblich geworden ist. $P^4N^5H^{17}O^{11} + HCl = H^4N.Cl + 2H^2O + H^2.O^2.P^4O^7(NH^2)^4$. — Die Tetraphosphortetraminsäure entsteht ferner neben Pyrophosphordiaminsäure und Pyrophosphortriaminsäure bei Einwirkung von kalter conc. Salpetersäure, von kohlens. Kali oder Aetzkali auf $^3/_4$-gesättigtes tetraphosphordiaminsaures Ammoniumoxyd. $(H^4N)^3.H.O^4.P^4O^7.(NH^2)^2 + K.O.H = H^3N + 3H^2O + KH.O^2.P^4O^7.(NH^2)^4$. Auch beim Kochen dieses Salzes mit Wasser wird Tetraphosphortetraminsäure gebildet. $P^4N^5H^{17}O^{11} = 2H^2O + H^4N.H.O^2.P^4O^7.(NH^2)^4$. Nebenher gehen aber tiefere Zersetzungen, so daß schließlich Pyrophosphorsäure und Ammoniak gebildet werden. $P^4N^5H^{17}O^{11} + 3H^2O = 5H^3N + 2(H^4.O^4.P^2O^3)$. — Die wässrige Lösung der Tetraphosphortetraminsäure (vergl. oben) giebt mit Chlorplatinwasserstoffsäure keinen Niederschlag. Die Säure verbindet sich mit Basen und wird durch Säuren anscheinend unverändert wieder abgeschieden. Gladstone.

Tetraphosphortetraminsäure.			Gladstone.
4 P	124	37,12	36,96
4 N	56	16,76	16,75
10 H	10	3,00	
9 O	144	43,12	
$H^2.O^2.P^4O^7.(NH^2)^4$	334	100,00	

Tetraphosphortetraminsaures Ammoniumoxyd. $H^4N.H.O^2.P^4O^7.(NH^2)^4$. — Durch Neutralisiren der Säure mit Ammoniak. Gleicht der Säure, ist löslich in Wasser, daraus fällbar durch Weingeist. Beim Trocknen im Vacuum scheint alles Ammoniak zu entweichen (gef. 19,3 Proc. H^3N, ber. 19,9). Gladstone.

d. *Tetraphosphorpentazotsäure.* $P^4N^5H^9O^7 = HN.P^4O^7.(NH^2)^4$. — Entsteht beim raschen Sättigen von Phosphoroxychlorid mit Ammoniak, Erhitzen etwas über 200° und Behandeln mit Wasser, wo es als weiße Masse zurückbleibt. Zerfällt mit Wasser beim Kochen, langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung der unter P a, b, c und O a beschriebenen Phosphaminsäuren und von Orthophosphorsäure. Gleicht der Pyrophosphortriaminsäure, verbindet sich leicht mit den Alkalien und zersetzt die Metallsalze unter Bildung unlöslicher Salze.

Tetraphosphorpentazotsäure.			Gladstone.
4 P	124	39,36	38,41 bis 38,80
5 N	70	22,22	21,95 „ 23,29
9 H	9	2,86	
7 O	112	35,56	
$HN.P^4O^7.(NH^3)^4$	315	100,00	

Da dieser Körper aus dem mit Ammoniak behandelten Phosphoroxychlorid sowohl bei Gegenwart von Salzsäure, als auch von kohlens. Kali entsteht, so kann er kein Ammoniumoxydsalz sein. Gladstone.

Tetraphosphorpentazotsaures Ammoniak. $H^3N,HN.P^4O^7.(NH^2)^4$. — Wird durch Behandeln der Säure mit starkem Ammoniakwasser als feste weiße Masse erhalten (Gewichtszunahme beim Behandeln mit Ammoniak gef. 5,5 Proc., ber. 5,1). Gladstone.

e. *Tetraphosphortetrimidsäure.* $P^4N^4H^6O^7 = (HN)^3.P^4O^7.(NH^2)^2$. — Die Säure ist nicht isolirt; das neutrale Silbersalz derselben entsteht als gelbbrauner Niederschlag beim Behandeln der vorigen Säure mit neutralem oder schwach saurem salpeters. Silberoxyd. Falls es dadurch entsteht, daß 2 At. Silber an die Stelle von 1 At. Wasserstoff und von 1 At. Ammonium treten, so muß die Gewichtszunahme 62,5 Proc. betragen; gef. 50,1. Gladstone. Ein anderes Mal wurde ein Silbersalz erhalten, welches der Formel $Ag^2.O^2.P^4N^4H^2O^4$ entsprach.

Stickstoff und Schwefel.

A. *Schwefelstickstoff.* N^2S^2. Ueber Gregory's Schwefelstickstoff s. I, 2, 499. — *Bildung.* 1. Aus Schwefelchlorid und Ammoniak (I, 2, 499). Gregory. Soubeiran. Fordos u. Gélis. — 2. Aus Chlorthionyl und Ammoniak (I, 2, 499). Michaelis.

Darstellung. 1. Man leitet in eine Lösung von 1 Maß braunem Chlorschwefel in 8 bis 10 Maß Schwefelkohlenstoff trocknes Ammoniak, bis der neben Salmiak entstehende anfangs rothe, dann braune Niederschlag wieder verschwunden und die Flüssigkeit goldgelb geworden ist, filtrirt den Salmiak ab und läßt das Filtrat freiwillig verdunsten, wobei der schwerer lösliche Schwefelstickstoff vor dem sich später abscheidenden Schwefel krystallisirt. Fordos u. Gélis. Hat man, was weniger zweckmäßig ist, nach Soubeiran's Weise Ammoniak direct auf Schwefelchlorid einwirken lassen, so kann aus dem entstandenen citrongelben Gemenge von Schwefel, Schwefelstickstoff und Salmiak ersterer durch kalten, der Schwefelstickstoff durch kochenden Schwefelkohlenstoff ausgezogen werden. Fordos u. Gélis. — 2. Erschöpft man die durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorthionyl entstehende weiße Masse mit kochendem Schwefelkohlenstoff, so wird eine dunkelrothe Lösung erhalten, welche von beigemengtem Schwefel freie Krystalle von Schwefelstickstoff liefert, 10 Proc. des angewandten Chlorthionyls betragend. Michaelis.

Eigenschaften. Schön goldgelbe (gelbrothe, Michaelis) durchscheinende Krystalle des rhombischen Systems, bald kürzer, bald lang säulenförmig. Combinationen von ∞P, $\infty P\bar{\infty}$ und einem Oktaeder P, welches aber nur zur Hälfte ausgebildet ist, und zwar so, daß die vorhandenen zwei oberen und zwei unteren Flächen eine Zone bilden. — $\infty P : \infty P = 89°10'$; $\infty P : \infty P\bar{\infty} = 136^1/_2°$; $\infty P : P = 139°$; P : P (Mittelkante) = 96°. Der Winkel des Prismas ist nahezu demjenigen des Prismas des monoklinischen Schwefels gleich. Nicklès (*Ann. Chim. Phys.* [3] 32, 420). Die unregelmäßige Ausbildung fällt weg, wenn man das Krystallsystem als monoklinisch und die 4 P-Flächen als Prisma nimmt. Eine optische Untersuchung würde die Frage entscheiden. — Spec. Gew. bei 15° = 2,1166. Michaelis. Riecht schwach, die Schleimhäute reizend. Fordos u. Gélis. Der Geruch tritt erst beim Erwärmen auf 120°, wobei der Schwefelstickstoff dunkel-

roth wird, deutlich hervor. MICHAELIS. Sublimirt bei 135° in feinen gelbrothen Krystallen, schmilzt bei 158° unter langsamer Gasentwicklung und verpufft bei 160° mit schwacher Feuererscheinung, MICHAELIS, bei 157° unter Zerfallen in Stickgas und Schwefel. FORDOS u. GÉLIS. Wird beim Reiben sehr elektrisch, anklebend, SOUBEIRAN, verpufft durch Stoß sehr heftig. 0,02 Gr. zerschmetterten Mörser und Mörserkeule. FORDOS u. GÉLIS.

			FORDOS u. GÉLIS.
2 N	28	30,43	30,72
2 S	64	69,57	69,34
N^2S^2	92	100,00	100,06

Nach SOUBEIRAN N^2S^3, nach LAURENT (*Rev. scient.* 37, 208) HNS, aber FORDOS u. GÉLIS fanden nur 0,044 Wasserstoff.

Zersetzungen. Brennt in Berührung mit einem glühenden Körper, ohne zu detoniren. — Zersetzt sich langsam an feuchter Luft; Wasser benetzt kaum und löst nicht, aber zersetzt langsam zu unterschwefligs., trithions. und freiem Ammoniak. $4N^2S^2 + 15H^2O = (H^4N)^2.O^2.S^2O + 2(H^4N)^2.O^2.S^3O^4 + 2H^3N$. FORDOS u. GÉLIS. — Salzsäuregas wirkt auf warmen Schwefelstickstoff heftig ein, Salmiak, ein rothes Sublimat, wahrscheinlich von Chlorschwefelstickstoff b und Geruch nach Chlorschwefel bildend. MICHAELIS. Salpetersäure oxydirt sehr langsam und erst nach Tagen vollständig. FORDOS u. GÉLIS. — Trocknes Ammoniak wirkt nicht ein, ätherisches Ammoniak erzeugt bei 100° wenig einer weißen sublimirbaren Verbindung. MICHAELIS. — Kalilauge zersetzt unter Bildung von Ammoniak, schwefligs. und unterschwefligs. Kali. $2N^2S^2 + 6K.O.H + 3H^2O = 4H^3N + 2(K^2.O^2.SO) + K^2.O^2.S^2O$. FORDOS u. GÉLIS. Mit Schwefel gemengter Schwefelstickstoff, nicht aber reiner, bildet mit schwach kalihaltigem Weingeist vorübergehend eine amethystrothe Flüssigkeit. FORDOS u. GÉLIS gegen SOUBEIRAN.

Löst sich wenig in Holzgeist, Weingeist, Aether, Terpentinöl; zu 15 Gr. in 1 Kilo kochendem Schwefelkohlenstoff. FORDOS u. GÉLIS.

B. *Stickoxydschweflige Säure.* $H^2N^2SO^5 = H^2.O^2.SO.N^2O^2$? — *Stickschwefelsäure* oder *schwefligsaures Stickoxyd.* — Die Alkalisalze dieser Säure, $M^2N^2S^2O^5 = M^2.O^2.SO.N^2O^2$, entstehen beim Zusammenbringen von Stickoxyd mit schwefligs. Alkalien in der Kälte; überschüssiges Alkali begünstigt ihre Bildung. Hierbei absorbiren die Alkalien, wenn ihnen ein Gemenge von schwefliger Säure mit vorwaltendem Stickoxyd dargeboten wird, auf 1 Maß schweflige Säure 2 Maß Stickoxyd. — Die Alkalisalze dieser Säure sind farblos, krystallisch. Das (feuchte? vergl. I, 2, 546) Ammoniaksalz entwickelt bei gewöhnlicher Temp. allmählich Stickoxydul und läßt schwefels. Ammoniak; das Kalisalz zerfällt bei 130° in Stickoxyd und schwefligs. Kali. Alle Säuren, selbst Kohlensäure, zersetzen die Salze in Stickoxydul und schwefels. Salz. Ebenso wirken die Salze der schweren Metalle. — Ihre wässrige Lösung entfärbt schwefels. Manganoxyd und Indiglösung nicht, sie trübt Barytwasser nicht, aber erzeugt mit salpeters. Baryt einen Niederschlag, der sich nach dem Auswaschen mit alkalischem Wasser in Salpetersäure löst. PELOUZE.

C. *Salpetrige Schwefelsäure* oder *Bleikammerkrystalle.* $H.O.SO^2.O.NO$. — *Bildung.* 1. Aus Vitriolöl und den Oxyden des Stickstoffs mit Ausnahme des Stickoxyduls. Wasserfreie salpetrige Säure vereinigt sich mit Vitriolöl

zur Krystallmasse. WELTZIEN. Vitriolöl absorbirt aus einem Gemenge von Sauerstoff und Stickoxyd 1 Maß des ersteren auf 4 oder mehr Maß des letzteren, färbt sich roth und setzt Krystalle ab. BUSSY. Die Gegenwart des Vitriolöls bedingt, daß nicht mehr Sauerstoff aufgenommen wird, als zur Bildung von salpetriger Säure nöthig ist. C. A. WINCKLER. Untersalpetersäure bildet mit Vitriolöl diese Verbindung neben einer aus Schwefelsäure und Salpetersäure bestehenden Flüssigkeit. GAY-LUSSAC. A. ROSE. WEBER. $N^2O^4 + H^2.O^2.SO^2 = H.O.SO^2.O.NO + H.O.NO^2$. Die Krystallbildung erfolgt langsam, rascher wenn man die Flasche mit Stickoxyd füllt. GAULTIER DE CLAUBRY. — Das Gemisch von Vitriolöl mit conc. Salpetersäure entwickelt beim Erhitzen rothe Dämpfe, läßt Schwefelsäure und Salpetersäure übergehen, und als Rückstand eine Lösung dieser Krystalle in Vitriolöl. A. ROSE. Beim Destilliren von Salpeter mit Vitriolöl aus einem gußeisernen Gefäße sah SCANLAN (*Kastn. Arch.* 9, 405) gegen Ende Krystalle übergehen.

2. Aus wasserfreier Schwefelsäure und den Oxyden des Stickstoffs bei Gegenwart von Wasser. Der Dampf der wasserfreien Schwefelsäure zu rauchender Salpetersäure tretend, bildet Krystalle und eine Flüssigkeit. DÖBEREINER. Hat man Schwefelsäureanhydrid mit Untersalpetersäure gemischt, so erscheinen bei vorsichtigem Zusatz von wenig Wasser Krystalle, doch stets zugleich mit einer Flüssigkeit. GAULTIER DE CLAUBRY. Erkältetes Salpetersäurehydrat verschluckt den Dampf der wasserfreien Schwefelsäure, entwickelt beim Erhitzen viel Sauerstoff und Untersalpetersäuredampf und läßt weiße Nadeln sublimiren, es bleibt eine Lösung von salpetriger Schwefelsäure in Vitriolöl. KUHLMANN (*Ann. Chim. Phys.* [3] 1, 116; *Berzel. J. B.* 22, 54).

3. Aus schwefliger Säure und den Oxyden des Stickstoffs bei Gegenwart von Wasser oder von Wasser und Sauerstoff. Schweflige Säure wirkt bei Abwesenheit von Wasser weder auf Stickoxyd, noch auf die durch Zutritt von Luft oder Sauerstoff erzeugte Untersalpetersäure; eine kleine Menge Wasser bewirkt die Verdichtung des Gemenges zu Krystallen. H. DAVY. Tropfbare schweflige Säure mischt sich bei —20° mit Untersalpetersäure ohne weitere Wirkung, ein Tropfen Wasser erzeugt unter stürmischer Stickgasentwicklung Krystalle, denen Salpetersäure anhängt. Feuchtes schwefligs. Gas bildet mit tropfbarer Untersalpetersäure Krystalle. GAULTIER DE CLAUBRY. Leitet man in einen Kolben, dessen Wände mit einer dünnen Schicht Vitriolöl beschlagen sind, zugleich trockne schweflige Säure und Untersalpetersäure, so verschwindet die Farbe und es entstehen harte trockne Krystallkrusten. WEBER. Tropft man schweflige Säure zu Salpetersäurehydrat, so bilden sich rothe Dämpfe und Krystalle. SESTINI (*Bull. soc. chim.* [2] 10, 226).

In mehreren Fällen geht die Bildung von Salpetrig-Pyroschwefelsäureanhydrid der Bildung der Bleikammerkrystalle voraus, wie auch die Lösung der ersteren Verbindung in wenig warmem Vitriolöl beim Erkalten zur durchscheinenden Masse von salpetrigs. Schwefelsäure gesteht. PREVOSTAYE. — Entzündet man ein Gemenge von 1 Th. Schwefel, $2^1/_2$ bis 3 Th. Salpeter unter einer schlecht schließenden Glasglocke, so sieht man nach einiger Zeit Krystalle von salpetrigs. Schwefelsäure die Wandungen bekleiden. REINSCH (*Jahrb. pr. Pharm.* 23, 147; *J. B.* 1851, 321. — *N. Jahrb. Pharm.* 12, 3; *J. B.* 1859, 113). — Bei der Schwefelsäurefabrikation treten die Krystalle gelegentlich auf, falls zu wenig Wasser vorhanden ist. Nach HENRY u. PLISSON absorbirt Vitriolöl das Stickoxyd bei längerer Berührung durch Bildung dieser Krystalle, aber BERZELIUS, GAY-LUSSAC und viele Andere haben diese Angabe widerlegt.

Darstellung. Man leitet schweflige Säure in gut abgekühlte rauchende Salpetersäure bis die Masse breiartig erstarrt ist, nicht aber bis zur völligen Zersetzung der Salpetersäure und trocknet auf einem Ziegelstein neben Vitriolöl. R. WEBER. Oder man setzt zu Vitriolöl überschüssige Untersalpetersäure, wäscht die erstarrte Masse mit flüssiger Untersalpetersäure und trocknet im Luftstrom bei 20 bis 30° oder im Vacuum. GAULTIER DE CLAUBRY. R. MÜLLER.

Eigenschaften. Vierseitige Säulen, GAY-LUSSAC, gerade rhombische Krystalle. R. MÜLLER. Meist blättrig, federartig oder körnig-krystallische Masse, farblos, durchsichtig oder durchscheinend. — Schmilzt bei 73° unter Ausgabe rother Dämpfe, WELTZIEN; die bei 60° geschmolzene Verbindung kann in der Ruhe auf 10° abgekühlt werden und erstarrt dann erst beim Schütteln unter Wärmeentwicklung. PREVOSTAYE. S. unten. Färbt die Finger gelb. W. HENRY.

			R. WEBER.	
2 SO^3	160	62,99	63,90	64,00
N^2O^3	76	29,92	27,14	27,96
H^2O	18	7,09	9,50	10,50
$H.O.SO^2.O.NO$	254	100,00	100,54	102,46

Den auf Eisenoxydul übertragbaren Sauerstoff bestimmte WEBER zu 5,2 bis 6,3 Proc. (Rechn. 6,3). Frühere Analysen von W. HENRY, GAULTIER, THOMSON, WELTZIEN und R. MÜLLER ließen die Formel zweifelhaft.

Zersetzungen. 1. Die Krystalle zersetzen sich beim Erhitzen über 50° unter Entwicklung von Stickoxyd und Untersalpetersäure, schmelzen bei 120 bis 130° (vergl. oben) unter fortdauerndem Entweichen von viel Untersalpetersäure, der bei 200 bis 280° Salpetersäure folgt; beim Siedpuncte des Quecksilbers geht Vitriolöl über, welches mit Wasser Stickoxyd entwickelt. GAULTIER. — 2. Sie lösen sich in Wasser rasch unter Entwicklung von Wärme und Stickoxyd zu verdünnter Schwefelsäure, welche noch viel Stickoxyd beim Kochen entwickelt. Beim Eintragen in viel Wasser lösen sie sich ohne Gasentwicklung. FREMY. Die Lösung hält nach W. HENRY Salpetersäure, die kalte Lösung nach GAULTIER salpetrige Säure und Salpetersäure; sie ist nach A. ROSE und THOMSON frei von Salpetersäure, nach Ersterem auch von salpetriger Säure, außer wenn die Lösung bei Luftzutritt geschah. — Beim Auflösen in Wasser werden auch bei Ersatz der Luft durch Kohlensäure, GAY-LUSSAC, Wasserstoff oder Stickstoff rothe Dämpfe entwickelt, doch weniger als an der Luft; die Lösung ist erst blau, dann grün und gelb. Auf Schnee schmelzen die Krystalle unter dunkelblauer Färbung und Erkältung bis zu —26°,7; bei letzterer Temperatur findet keine weitere Einwirkung statt. DANA. — 3. Sie zersetzen sich beim Erhitzen mit Magnesia unter Erglühen der Masse, noch heftiger mit Baryt und bilden mit Bariumhyperoxyd schwefels. und salpeters. Baryt. GAULTIER. Mit zweifach-kohlens. Kali zusammengerieben, geben die Krystalle zuerst unter Entwicklung von Salpetersäuredampf ein trocknes Gemenge, welches bei weiterem Reiben teigartig wird und außer kohlens. und schwefels. Kali sehr wenig salpetersaures hält. Mit kohlens. Ammoniak lassen sich die Krystalle ohne Zersetzung zusammenreiben. THOMSON. — 4. Beim Erhitzen mit Quecksilber werden schwefels. Quecksilberoxyd, schweflige Säure, Stickoxyd und Stickgas gebildet. GAULTIER.

Die Krystalle lösen sich leicht und unzersetzt in Vitriolöl, welche Lösung ohne salpetrige Säure zu verlieren destillirt werden kann. WEBER.

Solche Lösungen entstehen, wenn bei Bereitung der salpetrigen Schwefelsäure überschüssiges Vitriolöl angewandt wird und bleiben bei der Destillation der Krystalle zurück. Es sind nicht rauchende, in der Kälte farblose, in der Wärme gelbe oder grüngelbe Flüssigkeiten von 1,887, Döbereiner, 1,94 bis 1,96 spec. Gew., Berzelius, welche zur Hälfte destillirt, einen an salpetriger Säure reicheren Rückstand lassen. — Sie entwickeln mit Wasser Stickoxyd, entzünden Phosphor bei 62°, oxydiren Schwefel beim Destilliren unter Bildung von schwefliger Säure, Salpetergas und weißem Sublimat. Sie oxydiren Zink, Eisen, Kupfer, Quecksilber und Silber unter Entwicklung von Stickoxyd und färben sich dabei theils purpurroth am schönsten durch Schwefeleisen, theils violblau am schönsten durch Kupfer. Döbereiner. — Mit schwefelsaurem Ammoniak auf 160° erhitzt, entwickeln sie Stickgas. Pelouze.

Die Lösung der Bleikammerkrystalle in Vitriolöl wird auch bei anhaltendem Durchleiten von trockner schwefliger Säure nur unvollständig zersetzt, aber Zusatz von Wasser bewirkt Entwicklung brauner Dämpfe; auch zersetzt schweflige Säure die Lösung der Krystalle in Schwefelsäure von 1,55 spec. Gew. und schwächerer unter lebhafter Entwicklung von Stickoxyd. Weber. In der Wärme zersetzt schweflige Säure die Bleikammerkrystalle unter Entwicklung von Stickoxydul. Fremy (*Compt. rend.* 70, 61; *Chem. Centr.* 1870, 108).

Die Krystalle der salpetrigen Schwefelsäure lösen sich in kalter Schwefelsäure von 1,7 bis 1,55 spec. Gew. ohne Gasentwicklung, Weber, in Schwefelsäure von 1,6 spec. Gew. schwierig unter Entwicklung von wenig rothen Dämpfen. Die blaßgelbe Lösung entwickelt bei 15°,5 Gas, welches bei niedrigerer Temperatur wieder verschluckt wird. Dana. Sie lösen sich in verdünnter Schwefelsäure schwieriger als in concentrirter, daher Wasser aus der Lösung in Vitriolöl unter schwacher Zersetzung Krystalle scheidet. R. Müller.

D. *Salpetrig-Pyroschwefelsäureanhydrid. Schwefelsaures Stickoxyd* von H. Rose. $N^2O^3,2SO^3 = NO.O.S^2O^5.O.NO$. — *Bildung.* 1. Läßt man durch ein trocknes Gemenge von Stickstoff, Sauerstoff und schwefliger Säure (oder wasserfreier Schwefelsäure) den Inductionsfunkenstrom gehen, so vereinigen sich 2 Maß Stickgas mit 3,74 Maß schwefliger Säure und 4,89 Maß Sauerstoff zu Krystallen dieser Verbindung. A. Morren (*Ann. Chim. Phys.* [4] 4, 293; *J. B.* 1865, 151). Rechn. 2, 4 und 5 Maß. — 2. Auch ein Gemenge von Schwefeldampf mit Stickoxydul oder Stickoxyd bildet beim Hindurchschlagen des elektrischen Funkens diese Krystalle. Chevrier. S. I, 2, 450 u. 453. — 3. Aus Schwefelsäureanhydrid und Stickoxyd. Aimé. H. Rose. Kuhlmann. Dabei wird schweflige Säure erzeugt: $3SO^3 + 2NO = N^2O^3,2SO^3 + SO^2$. Brüning. — 4. Aus schwefliger Säure und Untersalpetersäure. de la Prevostaye. Vermischt man tropfbare schweflige Säure mit tropfbarer Untersalpetersäure im zugeschmolzenen Rohr in der Kälte, so entsteht eine grünliche Mischung, welche in 24 Stunden zu $^9/_{10}$ erstarrt; beim Oeffnen des Rohrs erfolgt, falls man nicht stark abkühlt, eine Explosion, wobei eine auf den Krystallen stehende grünliche Flüssigkeit in rothen Dämpfen verflüchtigt wird. Prevostaye. Die tropfbaren Säuren wirken unter gewöhnlichem Luftdruck nicht auf einander, auch nicht die Gase, Prevostaye, außer wenn man beide durch ein stark erhitztes Rohr treibt, oder salpeters. Blei im Kugelrohr nahe zum Glühen erhitzt und schweflige Säure zuleitet. Weber. — 5. Durch Erhitzen von schwefels. Untersalpetersäure. Weber.

Darstellung. 1. Man leitet zu Schwefelsäureanhydrid durch Chlorcalcium getrocknetes Stickoxyd, so lange es verschluckt wird, H. Rose, und er-

wärmt dabei allmählich stärker, zuletzt fast bis zum Sieden der Verbindung. BRÜNING. — 2. Man leitet Untersalpetersäuredampf zu Schwefelsäureanhydrid, erwärmt, wenn die meiste Untersalpetersäure aufgenommen ist, zum Schmelzen, läßt noch einige Zeit einwirken und erhitzt zum Sieden, wobei die in der Kälte gebildete schwefels. Untersalpetersäure unter Entwicklung von Sauerstoff und Untersalpetersäure in diese Verbindung übergeht. WEBER.

Eigenschaften. Harte weiße Krystallmasse, nach PREVOSTAYE gerade rectanguläre, an den Seitenkanten abgestumpfte Säulen. Spec. Gew. 2,14. PREVOSTAYE. Schmilzt bei 217°, BRÜNING, fängt bei 217° zu schmelzen an und ist bei 230° ganz flüssig. Die geschmolzene Verbindung ist nahe beim Siedpunct gelbroth, bei 230° gelb. Sie fängt bei 217° zu erstarren an, bleibt bis zu 190° (187°, BRÜNING) durchsichtig, unter dieser Temperatur ist sie undurchsichtig und grünlichgelb und erst nach völligem Erkalten weiß. Die Verbindung siedet fast beim Siedpuncte des Quecksilbers und läßt sich unzersetzt destilliren. Sie ätzt die Haut mit erst dunkelrother, dann gelber und schwärzlicher Färbung. PREVOSTAYE.

			PREVOSTAYE.	BRÜNING.
2 SO^3	160	67,79	67,95	68,41
N^2O^3	76	32,21	32,00	30,91
$N^2O^3,2SO^3$	236	100,00	99,95	99,32

H. ROSE fand 71,64, WEBER 72,42 Proc. SO^3, Letzterer bestimmte den auf Eisenoxydul übertragbaren Sauerstoff zu 7,1 Proc. (Rechn. 6,8). Nach MORREN's Synthese vereinigen sich 53,69 Proc. SO^2, 34,56 O, 11,75 N (Rechn. 54,23 SO^2, 33,90 O, 11,86 N). Schon PREVOSTAYE gab die richtige Formel.

Zersetzungen. 1. Zieht aus der Luft Wasser an und läßt salpetrige Säure abdunsten; Wasser löst unter Entwicklung von Stickoxyd rasch zu Salpetersäure und Schwefelsäure. BRÜNING. WEBER. — 2. Löst sich nach H. ROSE reichlich in kaltem Vitriolöl, nach PREVOSTAYE nicht in kaltem und langsam in warmem Vitriolöl, aus welcher Lösung Krystalle von salpetriger Schwefelsäure anschießen. — 3. Trockner Baryt wirkt in der Kälte nicht ein, beim Erhitzen erglüht er und wird unter Entwicklung von rothen Dämpfen zu schwefels. Baryt. PREVOSTAYE. — 4. Erhitztes Quecksilber wird zu schwefels. Quecksilberoxyd, ein Gemenge von Stickoxyd und schwefliger Säure entwickelnd. PREVOSTAYE. — 5. Schmilzt im Ammoniakgase unter starker Wärmeentwicklung und Fortgehen von Stickgas zu saurem schwefels. Ammoniak. PREVOSTAYE. $N^2O^3,2SO^3 + 4H^3N = 2(H^4N.O.SO^2.OH) + 4N + H^2O$. — 6. Verwandelt Weingeist ohne Entwicklung rother Dämpfe in Salpetrigsäureäthyläther. H. ROSE.

E. *Untersalpetersaure Schwefelsäure.* — Wasserfreie Schwefelsäure verschluckt den Dampf der Untersalpetersäure, erhitzt sich und erzeugt, wenn der zersetzenden Wirkung der Wärme vorgebeugt wird, bei vollständiger Sättigung eine weiße schmelzbare Krystallmasse, welche bei stärkerem Erhitzen unter Entwicklung von Sauerstoff und Bildung von Salpetrig-Pyroschwefelsäureanhydrid zersetzt wird. R. WEBER (*Pogg.* 123, 339; *J. B.* 1864, 155).

			R. Weber.
2 SO^3	160	63,49	66,26
2 NO	60	23,81	
2 O	32	12,70	10,55
$(SO^3)^2,N^2O^4$	252	100,00	

Weber hält die Verbindung für ein Gemisch von $(SO^3)^2,N^2O^3$ und $(SO^3)^2,N^2O^5$ aber obige Formel scheint der Bildungsweise zufolge wahrscheinlicher und läßt sich atomistisch deuten = $NO.O.S^2O^6.O.NO^2$. Kr.

F. *Salpetersaure Schwefelsäure.* $H.O.S^2O^6.O.NO^2,H^2O$. — Man leitet langsam, vorsichtig und unter starker Abkühlung den Dampf wasserfreier Schwefelsäure in einen mit Salpetersäurehydrat gefüllten Kolben, bis eine beim Erkalten erstarrende Masse entstanden ist, löst dieselbe in mäßig warmer etwas verdünnter Salpetersäure, läßt krystallisiren und befreit die Krystalle von der anhängenden Flüssigkeit durch Trocknen auf einem Ziegelstein neben Vitriolöl. — Farblose, glänzende, sehr zerfließliche Krystalle, welche beim Erhitzen braune Dämpfe entwickeln und ein Sublimat von Salpetrigschwefelsäure liefern. Löst sich in Wasser unter Erwärmung zu Salpetersäure und Schwefelsäure. R. Weber (*Pogg.* 142, 602; *J. pr. Chem.* [2] 3, 366; *Chem. Centr.* 1871, 388).

			Weber.
4 SO^3	320	66,39	66,22
N^2O^5	108	22,41	23,44
3 H^2O	54	11,20	11,25
$H.O.S^2O^6.O.NO^2,H^2O$	482	100,00	100,91

G. *Salpeterschwefelsäure.* — Mit Vitriolöl gemischte Salpetersäure wirkt in vielen Fällen kräftiger oxydirend, als Salpetersäure allein und erzeugt abweichende Producte. Sie entwickelt, auch wenn sie nur wenig Salpetersäure auf viel Schwefelsäure hält, mit Schwefel schon in der Kälte schweflige Säure, bei lebhafter Reaction auch eine Spur Untersalpetersäure; ist mehr Salpetersäure zugegen, so folgt eine Entwicklung von Stickoxyd. Sie löst Selen ohne Gasentwicklung zu seleniger Säure, Phosphor auch bei 0° ohne Färbung oder Gasentwicklung zu phosphoriger Säure und Phosphorsäure, ebenso Jod, welche Lösung bei anhaltendem Schütteln Jodsäure abscheidet. In allen diesen Fällen entwickeln die Lösungen beim Vermischen mit Wasser Stickoxyd. Im Sonnenlichte bildet die mit Schwefelsäure vermischte Salpetersäure weder Untersalpetersäure, noch entwickelt sie Sauerstoff. Schönbein (*Pogg.* 70, 87; *J. B.* 1847 u. 1848, 387). Beim Destilliren entwickelt sie Salpetersäure, dann Vitriolöl und läßt einen salpetrige Schwefelsäure haltenden Rückstand. A. Rose.

Das Gemisch von Salpetersäurehydrat mit dem gleichen Maß rauchender Schwefelsäure verwandelt viele organische Verbindungen in Nitroproducte. Cahours (*Ann. Chim. Phys.* [3] 25, 5; *Ann. Pharm.* 64, 396). Es oxydirt Schwefel und Arsen in der Kälte, entzündet Phosphor, Kohle und Ruß, aber greift Zink, Eisen, Kupfer und Zinn in der Kälte und ersteres auch beim Sieden nicht an. Dietzenbacher (*Compt. rend.* 60, 1022; *Chem. Centr.* 1865, 783; *J. B.* 1865, 151).

H. *Schwefelammonium.* — a. *Einfach.* $(H^4N)^2S$. — Man läßt in einer auf —88° erkälteten Röhre 1 Maß Schwefelwasserstoff mit etwas mehr als 2 Maß Ammoniak zusammentreten. Bei gewöhnlicher Temperatur verbinden sich die Gase nur zu gleichen Maßen, Schwefelwasserstoffammonium bildend. — Farblose Krystalle von stark alkalischer Reaction, bei gewöhnlicher Temperatur sogleich die Hälfte des Ammoniaks verlierend. Bineau (*Ann. Chim. Phys.* 70, 261; *Berzel. J. B.* 20 [2], 137). — Dampfdichte bei 99°,5 = 1,26, H. Sainte-Claire Deville u. Troost (*Compt. rend.* 56, 891; *J. B.* 1863, 17), entsprechend einer Verdichtung auf 2 Maß (Rechn. 1,176); nach Aug. Horstmann's (*Ann. Pharm. Suppl.* 6, 74) Berichtigung zeigt ein Gemenge von Schwefelwasserstoff und Ammoniak, in welchem Verhältniß beide auch gemischt sein mögen, bei Tem-

peraturen über 57° keine Verdichtung. — Eine wässrige Lösung dieses Salzes erhält man, wenn man wässriges Ammoniak in zwei gleiche Theile theilt, den einen mit Schwefelkohlenstoff sättigt und den anderen hinzufügt, als farblose, alkalische, nach Schwefelwasserstoff und Ammoniak riechende Flüssigkeit, welche sich an der Luft rasch zersetzt. I, 2, 249 unten.

b. *Schwefelwasserstoffammonium* oder *Ammoniumsulfhydrat.* $H^4N.S.H.$ — Früher *Zweifach-Hydrothion-Ammoniak* oder *Hydrothion-Schwefelammonium.* — Schwefelwasserstoff und Ammoniak vereinigen sich bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur (vergl. oben) stets zu gleichen Maßen, ihr Verhältniß sei, welches es will. Bineau (*Ann. Chim. Phys.* 67, 230; 68, 435). — Man läßt beide Gase zu gleichen Maßen in einem mit Eis umgebenen Gefäße zusammentreten, welches zuvor mit Wasserstoff oder Ammoniak gefüllt ist. — Farblose Nadeln und Blättchen, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur verdampfen und sublimiren, alkalisch reagiren und nach Ammoniak und Schwefelwasserstoff riechen. — Dampfdichte 0,884, Bineau, bei 56°,7 = 0,89, H. Deville u. Troost, also die eines Gemenges von gleichen Maßen Schwefelwasserstoff und Ammoniak (Rechn. 0,883). Siehe H. Kopp (*Ann. Pharm.* 105, 390), Horstmann (*a. a. O.*). — Wird an der Luft schnell gelb durch Bildung von Fünffach-Schwefelammonium, Thénard, und unterschwefligs. Ammoniak. — Das Salz bildet mit Wasser eine farblose Lösung, auch durch Sättigen von Ammoniakwasser bei Luftabschluß mit Schwefelwasserstoff zu erhalten. Oder fabrikmäßig nach Laming (*Techn. J. B.* 1863, 713; 1864, 168) durch Erhitzen von kohlens. Ammoniak oder Gaswasser mit Schwefelnatrium, nach P. Spence (*Chem. News* 14, 272; *Techn. J. B.* 1867, 230) durch Erhitzen von Sodarückständen oder Gaskalk mit Ammoniaksalzen im Dampfstrom. Schon Berzelius empfahl Salmiak mit nicht überschüssigem Einfach-Schwefelkalium zu sublimiren. S. auch flüchtige Schwefelleber (I, 2, 541). — Löst sich in Weingeist. Weingeistiges Schwefelwasserstoffammonium, in schlecht verschlossener Flasche bewahrt, zersetzt sich unter Bildung von Schwefeläthyl, unterschwefligs. Ammoniak und Schwefelkrystallen. Wetherill (*Sill. Am. J.* [2] 40, 338; *J. B.* 1865, 138).

c. *Vierfach-Schwefelammonium.* $(H^4N)^2.S^4.$ — Scheidet sich als krystallische Masse aus, wenn man in die beim Auskrystallisiren von d bleibende und abgekühlte Mutterlauge abwechselnd Ammoniak und Schwefelwasserstoff leitet. Aus dem schwefelgelben Krystallbrei werden durch Erwärmen und langsames Erkalten 1 bis 2 Linien lange, rein schwefelgelbe Krystalle erhalten. Diese bewahren in der Flüssigkeit oder in Schwefelwasserstoffammonium haltender Luft ihre Durchsichtigkeit, werden an freier Luft trübe und zersetzen sich in der Wärme noch vor dem Schmelzen in Schwefelwasserstoffammonium und Schwefel. Löst sich leicht in Wasser und Weingeist, die verdünnte wässrige Lösung setzt weichen Schwefel ab. Salzsäure fällt aus der wässrigen Lösung unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff 3/4 allen Schwefels. Fritzsche (*J. pr. Chem.* 32, 313; *Berzel. J. B.* 25, 141).

			Fritzsche.
2 H^3N	34	20,73	20,51
H^2S	34	20,73	20,22
3 S	96	58,54	57,58
$(H^4N)^2.S^4$	164	100,00	98,31

d. *Fünffach.* $(H^4N)^2.S^5$. Früher *hydrothioniges Ammoniak.* — Man sättigt wässriges Ammoniak mit Schwefelwasserstoff, bringt die Flüssigkeit mit Schwefelpulver zusammen, während Ammoniak eingeleitet wird, sättigt das überschüssige Ammoniak durch Schwefelwasserstoffgas, behandelt wieder mit Schwefel und Ammoniak und endlich nochmals mit Schwefelwasserstoff, bis die kaltgehaltene Flüssigkeit endlich krystallisch erstarrt. Man bringt durch Erwärmen auf 40 bis 50° in Lösung und läßt bei Luftabschluß langsam erkalten. — Pomeranzengelbe, lange schiefe rhombische Säulen. Geht beim Erwärmen unter Verdunsten von Schwefelammonium in Siebenfach-Schwefelammonium über, so auch beim Aufbewahren in trockner Luft. $3[(H^4N)^2.S^5] = 2[(H^4N)^2.S^7] + (H^4N)^2.S$. Die von anhängender Mutterlauge feuchten Krystalle werden dabei rubinroth und nehmen an Umfang zu, während ihr Inneres hohl wird. — An feuchter, langsamer an völlig trockner Luft zersetzen sich die Krystalle allmählich unter Austritt von Schwefelwasserstoffammonium in ein gelbes Gemenge von Schwefelkrystallen und unterschwefligs. Ammoniak. — Löst sich in Wasser unter Abscheidung von Schwefel, der anfangs zähe ist, dann krystallisch wird. Löst sich in Weingeist anfangs vollständig, die Lösung setzt selbst in verschlossenen Gefäßen unter gewissen Umständen Schwefelkrystalle ab. FRITZSCHE. — Die Lösung, welche man durch Sättigen von wässrigem Schwefelwasserstoffammonium mit Schwefel in gelinder Wärme erhält, ist eine braungelbe ölige Flüssigkeit von schwächerem Geruch als Schwefelwasserstoffammonium.

e. *Siebenfach.* $(H^4N)^2.S^7$. Früher *unterhydrothioniges Ammoniak.* — Entsteht bei der freiwilligen Zersetzung von d. Löst man die Krystalle des Fünffach-Schwefelammoniums durch Erwärmen in ihrer Mutterlauge und läßt unter einer lufthaltenden Glocke erkalten, so entweichen Blasen von Einfach-Schwefelammonium und es schießen rubinrothe Krystalle von Siebenfach-Schwefelammonium an, denen später solche von Fünffach-Schwefelammonium folgen. — Die Krystalle halten sich in ganz damit gefüllten Flaschen bei Abhaltung von Sonnenlicht und Wärme; auch an der Luft etwas besser als Fünffach-Schwefelammonium. Beim Erwärmen werden sie lebhafter roth, entwickeln eine niedere Schweflungsstufe des Ammoniums, oder vielleicht Schwefelwasserstoffammonium, während Schwefel bleibt. Wasser zersetzt e schwieriger und langsamer als d, auch Salzsäure wirkt nicht sehr schnell. FRITZSCHE (*J. pr. Chem.* 24, 460; *Berzel. J. B.* 22, 99).

	d.		FRITZSCHE.		e.		FRITZSCHE.
2 H^3N	34	17,35	17,12	2 H^3N	34	13,08	13,00
H^2S	34	17,35	16,12	H^2S	34	13,08	12,92
4 S	128	65,30	64,70	6 S	192	73,84	75,09
$(H^4N)^2.S^5$	196	100,00	97,94	$(H^4N)^2.S^7$	260	100,00	101,01

Die *flüchtige Schwefelleber*, *Spiritus sulphuratus Beguini*, *Liquor fumans Boylii* scheint ein wässriges Gemisch von Schwefelwasserstoffammonium und Mehrfach-Schwefelammonium zu sein. Man erhält sie durch Destillation von 1 Th. Schwefel mit 2 Th. Salmiak und 2 bis 3 Th. Kalk, und zwar, selbst wenn alle Ingredienzien trocken sind, als Flüssigkeit. Nach GAY-LUSSAC geht zuerst freies Ammoniak über, es folgen Krystalle von Schwefelwasserstoffammonium, die dann schmelzen. Der Rückstand hält Chlorcalcium, Schwefelcalcium und schwefels. Kalk; Stickstoff wird nicht entwickelt. Auch mit phosphors. oder schwefels. Ammoniumoxyd statt des Salmiaks erhält man den Liquor. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 40, 302; *Pogg.* 15, 538). VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* 6, 42). — Das Destillat ist dunkelgelb, an der Luft und in Sauerstoff, nicht in Wasserstoff oder Stickstoff rauchend, es vermag

noch mehr Schwefel zu lösen und verwandelt sich dadurch in eine ölige, nicht mehr rauchende Flüssigkeit, aus welcher Wasser einen Theil des Schwefels fällt.

I. *Sulfaminsäure* oder *Pyrosulfaminsäure*. — Das durch Einwirken von Ammoniak auf Schwefelsäureanhydrid entstehende trocken schwefels. Ammon oder Sulfatammon (I, 2, 546) liefert, wenn seine wässrige Lösung mit Bleiessig gefällt wird, weiße, in Wasser unlösliche Flocken, welche beim Zerlegen mit Schwefelwasserstoff die wässrige Sulfaminsäure geben.

Die Säure hält die Elemente der Schwefelsäure und des Ammoniaks. Sie bildet ein in kleinen durchscheinenden Krystallen anschießendes Kalisalz, ein lösliches krystallisirbares und ein in Wasser unlösliches Barytsalz. Hauptsächlich ihr Ammoniumoxydsalz ist untersucht. S. dieses.

Ueber *Thionylamid* und *Sulfamid* s. I, 2, 499.

K. *Unterschwefligsaures Ammoniumoxyd*. $3[(H^4N)^2.O^2.S^2O],H^2O$. — Die Lösung liefert beim Abdampfen weiche Nadeln oder Schuppen. Herschel. Zeise (*Schw.* 41, 183. Sie giebt neben Vitriolöl verdunstend rhombische Blättchen, welche beim Erhitzen Wasser, Ammoniak und ein aus Schwefel, viel unterschwefligs. und schwefligs. mit wenig schwefels. Ammoniak bestehendes Sublimat liefern und welche an der Luft schnell zerfließen. Hält 62,30 Proc. S^2O^2 (Rechn. 62,34). Rammelsberg (*Pogg.* 56, 298).

L. *Schwefligsaures Ammoniumoxyd*. — a. *Basisches?* — Durch Einleiten von schwefliger Säure in conc. Ammoniakwasser bis zum Verschwinden des Geruchs und Vermischen mit absolutem Weingeist erhielt Muspratt (*Phil. Mag.* [3] 30, 414; *J. B.* 1847 u. 1848, 369) eine weiße glänzende Krystallmasse von schwachem Ammoniakgeruch, 40,36 Proc. SO^2 haltend. Für dieses Salz giebt Muspratt die Formel $6H^3N,2SO^2,5H^2O$; Marignac vermochte ein basisch-schwefligs. Ammoniumoxyd nicht zu erhalten. — b. *Gesättigtes.* — Wird sowohl aus stark ammoniakalischer, wie aus schwach saurer Lösung durch Abkühlen der eingeengten Lösung, oder durch Fällen mit Weingeist erhalten. Marignac. Muspratt (*Ann. Pharm.* 50, 268; *Berzel. J. B.* 25, 217), welcher aus wässriger Lösung nur zerfließliche Salze erhielt, leitet Ammoniak und feuchte schweflige Säure zusammen in absoluten Weingeist, läßt den bald entstehenden Krystallbrei zwei Tage stehen und trocknet zwischen Papier. Monoklinisch, von tafelförmigem Habitus durch Vorwalten von 0P. In der Zone der Hauptaxe liegen ∞P∞ (a), ∞P2 (t), ∞P (p); untergeordnet erscheinen das Klinodoma P∞̀ (q), die Hemipyramide P (o) und das Hemiorthodoma 2P∞ (r). — ∞P : ∞P (an den Enden der Klinodiag.) = *67°0′; ∞P2 : ∞P2 (Enden der Klinodiag.) = 105°52′; ∞P∞ : ∞P = 123°30′; 0P : ∞P = *94°24′; 0P : P = 44°58′; 0P : P∞̀ = *142°12′; P∞̀ : P∞̀ (an den Enden der Hauptaxe) = 104°24′; 0P : ∞P∞ 97°59′; 0P : 2P∞ = 49°52′; P : P (klinodiagonale Polkante) = 107°33′. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis zu 18′ ab. Aehnliche Winkel fand Rammelsberg (*Neueste Forschungen,* Leipzig 1857, 26) an einem Salze, welches Er für $H^4N.H.O^2.SO,2H^2O$ hielt.

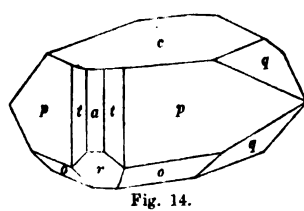


Fig. 14.

Nicht zerfließlich, geht an der Luft langsam in schwefels. Ammoniak über. Marignac (*Ann. Min.* [5] 12, 25; *J. B.* 1857, 117). Schmeckt frisch, stechend und schweflig, Fourcroy u. Vauquelin (*Crell Ann.* 1800, 2, 415), schmeckt kaustisch und unangenehm. Muspratt. Von stark alkalischer Reaction. Beim Erhitzen entweicht Wasser, dann viel Ammoniak, hierauf sublimirt der Rest ohne Bildung von Schwefelsäure als seidenartiges saures Salz. Fourcroy u. Vauquelin. Muspratt. Salpetersäure entwickelt Stickoxyd

und schweflige Säure. Löst sich nur langsam in Wasser, MUSPRATT, unter Wärmeabsorption in 1 Th. Wasser von 12°;. die Lösung verliert beim Kochen Ammoniak. FOURCROY u. VAUQUELIN. Zersetzung durch Stickoxyd (I, 2, 454). — c. *Saures.* — Man sättigt b mit schwefliger Säure und läßt im Vacuum neben Vitriolöl verdunsten. Aus der syrupsdicken Lösung schießen derbe durchsichtige und gut ausgebildete Krystalle an, welche an der Luft schweflige Säure aushauchen und zerfließen. MARIGNAC. Oder man leitet feuchtes Ammoniak zugleich mit feuchter schwefliger Säure in Aether, wo das Salz in feinen Körnern niederfällt, die neutral reagiren und sich leicht in Wasser und Weingeist lösen. MUSPRATT. — Krystallisirt rhombisch in leicht zerfließlichen und daher schwer meßbaren Krystallen von kurzsäulenförmigem Habitus. In diesen erleidet das durch Combination von ∞P und ∞P$\breve{\infty}$ gebildete sechsseitige Prisma durch P$\breve{\infty}$ eine Zuschärfung. — ∞P : ∞P = 129°20′; ∞P : ∞P$\breve{\infty}$ = 115°20′; ∞P$\breve{\infty}$: P$\breve{\infty}$ = 112°0′; P$\breve{\infty}$: P$\breve{\infty}$ = 136°0′. MARIGNAC. — Verliert an der Luft die Hälfte der schwefligen Säure und bildet viel schwefels. Ammoniumoxyd. MUSPRATT. In conc. wässriger Lösung dem zerstreuten Lichte und zeitweilig der Luft ausgesetzt, wird es unter Fällung von Schwefel zu schwefels. mit kleinen Mengen unterschwefligs. Salz; im Dunkeln und bei Luftabschluß tritt keine Veränderung ein. ROCHLEDER (*Wien. Akad. Ber.* 22, 289; *J. B.* 1856, 291). Mit überschüssigem Ammoniak versetztes schwefligs. Ammoniumoxyd ist bei Abschluß von Sauerstoff beständig; saures schwefligs. Ammoniumoxyd verändert seinen Titer am Licht. Beide Salze verwandeln Jod in Jodammonium oder Jodwasserstoffsäure; bleibt letztere Säure im freien Zustande, so wird auch Schwefel ausgeschieden. STAS (*Unters. über Atomgew.* 143). — b und c schwärzen Quecksilber beim Erhitzen auf 134°, ohne Gas zu entwickeln. BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* 67, 241).

	b.		MUSPRATT.	MARIGNAC.		c.		MUSPRATT.	MARIGNAC.
2 H^3N	34	25,37	24,83	25,15	3 H^3N	34	18,99	18,16	
SO^2	64	47,76	47,20	47,08	2 SO^2	128	71,11	70,99	69,44
2 H^2O	36	26,87			H^2O	18	10,00		
$(H^4N)^2.O^2.SO,H^2O$	134	100,00			$(H^4N)^2.O,2SO^2$	180	100,00		

c ist vielleicht pyroschwefligs. Salz: $(H^4N)^2.O^2.S^2O^3$.

M. *Trocken zweifach-schwefligsaures Ammon* oder *Sulfitammon.* H^3N,SO^2, vielleicht *pyrothionylaminsaures Ammoniumoxyd*, $H^4N.O.S^2O^3.NH^2$. — Trocknes Schwefligsäuregas verdichtet sich mit trocknem Ammoniak schnell zu einer hellbraunen Masse, die durch Wasser farblos wird. DÖBEREINER (*Schw.* 47, 120; *Berzel. J. B.* 7, 151). Die Gase verdichten sich stets nach gleichen Maßen, in welchem Verhältniß sie auch zusammentreten, zur anfangs schmierigen gelbrothen Masse, die sich bei längerem Bewahren in der Kälte in gelbrothe Nadelsterne verwandelt. — Das Salz wird an der Luft weiß und zerfließt schnell; es löst sich leicht in Wasser; die anfangs gelbliche Lösung wird bald farblos und reagirt etwas sauer. Lange Zeit in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt, setzt sie etwas Schwefel ab; im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, läßt sie ein Gemenge von schwefelsaurem und trithionsaurem Ammoniumoxyd. $2H^4N.O.S^2O^3.NH^2 + 2H^2O = (H^4N)^2.O^2.SO^2 + (H^4N)^2.O^2.S^3O^4$. Kalihydrat entwickelt aus der frischen Lösung schon in der Kälte Ammoniak, noch mehr beim Erwärmen, hierauf mit Salzsäure übersättigt, scheidet sie Schwefel ab, während schweflige

Säure und Schwefelsäure gelöst bleiben. Die mit Kalilauge versetzte Lösung des Ammoniaksalzes, im Vacuum zur Trockne verdunstet, läßt Krystalle von schwefels. Kali und eine Mutterlauge von unterschwefligs. (oder trithions.?) Kali. Kocht man die verdünnte Lösung mit Kali, so lange noch Ammoniak entwickelt wird, so erhält man auf Zusatz von Salzsäure schweflige Säure ohne Abscheidung von Schwefel. — Die frische Lösung erzeugt beim Kochen mit Salzsäure Schwefel, schweflige Säure und Schwefelsäure; in der Kälte scheidet Salzsäure keinen Schwefel aus, auch nicht aus der zuvor gekochten Lösung, wohl aber aus einer Lösung, welche bei Abschluß von Luft längere Zeit aufbewahrt ist. — Vitriolöl entwickelt aus der verdünnten frischen Lösung nur schweflige Säure, aus der conc. wird zugleich Schwefel gefällt. Aus der frischen wässrigen Lösung fällt Chlorbarium schwefels. Baryt; das Filtrat mit Salzsäure versetzt liefert Schwefel und schweflige Säure. — Kupfervitriol fällt die frische kalte Lösung nicht und bildet beim Kochen Schwefelkupfer; Quecksilberchlorid erzeugt einen weißen Niederschlag oder bei vorwaltendem Ammoniaksalz schwarzes Schwefelquecksilber. Auch gegen salpeters. Silber verhält sich die Lösung wie ein unterschwefligs. oder trithions. Salz. H. Rose (*Pogg.* 33, 235; 42, 415; 61, 397; *Berzel. J. B.* 15, 167; 18, 173; 25, 262). Ueber die Constitution des Sulfitammons s. Millon (*Ann. Chim. Phys.* 69, 89), Forchhammer (*Compt. rend.* 4, 395; *Berzel. J. B.* 18, 172).

N. *Unterschwefelsaures Ammoniumoxyd.* $(H^4N)^2.O^2.S^2O^4$. — Man fällt unterschwefels. Baryt durch schwefels. Ammoniak und läßt das Filtrat bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. — Undeutliche haarförmige Krystalle von kühlendem Geschmack wie Glaubersalz. Verliert beim Erhitzen 18,44 Proc. Wasser, dann schweflige Säure, der nun erst schmelzende Rückstand zersetzt sich bei weiterem Erhitzen wie schwefels. Ammoniak. Löst sich in 0,79 Th. Wasser bei 16° unter bedeutender Erkältung, die Lösung erleidet beim Kochen keine Zersetzung. Löst sich nicht in absolutem Weingeist. Heeren (*Pogg.* 7, 172).

O. *Schwefelsaures Ammoniumoxyd.* — a. *Gesättigtes.* $(H^4N)^2.O^2.SO^2$. Glauber's *geheimer Salmiak*, *Sal ammonium secretum Glauberi.* — Natürlich als *Mascagnin* an Vulkanen und Borsäurefumarolen. — Durch Neutralisiren von von wässrigem oder kohlens. Ammoniak mit Schwefelsäure oder durch Zersetzung von Salmiak mit dieser Säure. — Wasserhelle Krystalle des rhombischen Systems, isomorph mit schwefels. Kali. Beobachtete Flächen $\infty P\breve{\infty}$, ∞P, $\infty P\breve{3}$, $\infty P\bar{\infty}$ in der Zone der Hauptaxe; $0P$, $P\breve{\infty}$, $2P\breve{\infty}$ in der Zone der Brachydiagonale, außerdem das Oktaeder P. — $\infty P : \infty P = {*}121°8'$; $\infty P\breve{3} : \infty P\breve{3} = 61°3'$; $\infty P : \infty P\breve{3} = 150°0'$; $P\breve{\infty} : P\breve{\infty}$ (oben) $= 107°40'$; $2P\breve{\infty} : 2P\breve{\infty}$ (an der Makrodiagonale) $= {*}111°15'$; $P : \infty P = 146°5'$; $P : P\breve{\infty} = 133°43'$. Mitscherlich (*Pogg.* 18, 168). Bernhardi (*N. Gehl.* 8, 413). Beudant. Spec. Gew. nach (gegen Wasser von 3°,9, Schröder, Playfair u. Joule)

Bergemann	Buignet	H. Kopp	Playfair u. Joule	H. Schröder	H. Schiff
1,750	1,75	1,76 bis 1,78	1,761	1,771	1,7688

Von scharfem bitterem Geschmack. — Verknistert beim Erhitzen, schmilzt bei 140° und fängt bei 280° an sich zu zersetzen, wobei das Glas angegriffen wird. Marchand (*Pogg.* 42, 556). Entwickelt bei dieser Zersetzung Ammoniak, dann Wasser und Stickgas und verschwindet unter Sublimation von schwefligs. und wenig schwefels. Ammoniak. — Zerfällt, durch eine glühende Röhre geleitet, in Wasser, Schwefel und Stickgas. H. Davy. Zersetzung bei Elektrolyse der wässrigen Lösung (I, 2, 504). — Wird durch Koh-

lenoxyd bei Glühhitze zu schwefligs. Ammoniumoxyd reducirt. STAMMER (*Pogg.* 82, 140). Zersetzt sich beim Erhitzen mit chlors. Kali unter Feuererscheinung und Entwicklung von Chlor, Unterchlorsäure, Stickgas und etwas Sauerstoff. SOUBEIRAN. Zerfällt beim Abdampfen mit Salzsäure in Salmiak und c. Zersetzung durch Stickoxyd (I, 2, 200). — Löst sich in 1,3 Th. kaltem Wasser, A. VOGEL (*N. Repert. Pharm.* 10, 9; *J. B.* 1860, 111), in 1,37 Th. Wasser von 10°, MULDER (*J. B.* 1866, 67), 1,34 Th. von 16 bis 17°. v. HAUER (*Wien. Akad. Ber.* 53 [2], 221; *J. B.* 1866, 58). 100 Th. Wasser lösen bei

0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
71,00	73,65	76,30	78,95	81,60	84,25	86,90	89,55	92,20	94,85	97,50

Th. schwefels. Ammoniumoxyd. ALLUARD (*Compt. rend.* 59, 500; *J. B.* 1864, 94). — 75 Th., mit 100 Th. Wasser gemischt, machen die Temperatur von 13°,2 auf 6°,8, also um 6°,4 sinken. RÜDORFF (*Deutsche Ges. Ber.* 2, 68). Die bei 15° gesättigte Lösung hat 1,248 spec. Gew. MICHEL u. KRAFT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 41, 471; *J. B.* 1854, 296). Spec. Gew. der Lösungen bei verschiedenem Procentgehalt nach H. SCHIFF (*Ann. Pharm.* 108, 338; 110, 74). — Löst sich nicht in absolutem Weingeist, in 500 Th. Weingeist von 0,872, in 62°,5 von 0,905 spec. Gew., ANTHON (*J. pr. Chem.* 14, 125), in 217,4 Th. Weingeist von 66,8 Gewichtsproc. (0,88 spec. Gew.) bei 24°,3. POHL (*J. pr. Chem.* 56, 219).

			MITSCHERLICH.	URE.	KÜHN.
2 H^3N	34	25,76			
SO^3	80	60,61			59,66
H^2O	18	13,64	13,58	13	
$(H^4N)^2.O^2.SO^2$	132	100,00			

KÜHN (*Arch. Pharm.* [2] 50, 284). — BERZELIUS und KIRWAN fanden der Formel $(H^4N)^2.O^2.SO^2,H^2O$ entsprechende Zahlen.

b. *Dreiviertel-gesättigtes.* $(H^4N)^3.H.(O^2.SO^2)^2$. — Von MITSCHERLICH (*Pogg.* 39, 198) bemerkt. — Dünne, nicht zerfließliche Blättchen des monoklinischen Systems. Die Krystalle von tafelförmigem Habitus durch Vorwalten von $0P$; außerdem $\infty P \infty$, $-P$, $-{}^1/_3P$, P und das Klinodoma $P\grave{\infty}$. — $0P : -{}^1/_3P = 138°1'$; $0P : -P =$ *113°50'; $0P : P$ (über $-P$) $= 77°9'$; $-P : -P$ (klinodiagonale Polkante) $=$ *75°4'; $P : P$ (klinodiagonale Polkante) $= 65°0'$; $0P : \infty P \infty =$ *102°6'; $0P : P\grave{\infty} = 111°7'$; $\infty P \infty : -P = 122°2'$; $\infty P \infty : P\grave{\infty} = 94°20'$; $\infty P \infty : P = 64°37'$. Hält 63,45 Proc. SO^3 (Rechn. 64,78). MARIGNAC (*Ann. Min.* [5] 12, 38; *J. B.* 1857, 134). — c. *Halb-gesättigtes.* — Man löst a in heißer conc. Schwefelsäure und läßt erkalten. Wenig zerfließliche lange rhombische Prismen. In den Combinationen herrschen die Pinakoide $\infty P\bar{\infty}$ und $\infty P\breve{\infty}$ vor, deren Kanten durch ∞P schwach abgestumpft sind. Nach oben sind sie durch das Brachydoma $P\breve{\infty}$ begrenzt. — $\infty P : \infty P = 117°0'$; $\infty P\bar{\infty} : \infty P =$ *148°30'; $\infty P\breve{\infty} : P\breve{\infty} =$ *126°38'; $P\breve{\infty} : P\breve{\infty} = 106°44'$; $\infty P : P\breve{\infty} = 108°10'$. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis zu 20' ab. MARIGNAC. Nach LINK (*Crell Ann.* 1796, 1, 25) dünne Rauten oder Schuppen von saurem und bitterlichem Geschmack und in 1 Th. kaltem Wasser löslich. Nach SCHIFF (*Ann. Pharm.* 107, 83) körnige Krystallmasse von 1,787 spec. Gew.

	c.		MARIGNAC.	SCHIFF.
H^3N	17	14,78	14,08	
SO^3	80	69,56	69,42	69,08
H^2O	18	15,66		
$(H^4N).H.O^2.SO^2$	115	100,00		

d. *Pyroschwefelsaures?* — Gepulvertes schwefels. Ammoniumoxyd a absorbirt in der Kälte den Dampf der wasserfreien Schwefelsäure sehr langsam und sparsam:

die Verbindung schmilzt bei höherer Temperatur und zersetzt sich beim stärkeren Erhitzen wie das Salz c. H. Rose (*Pogg.* 38, 122).

P. *Schwefelsaures Hydroxylamin.* — Aus dem salzs. Salz durch Abdampfen mit der richtigen Menge Schwefelsäure, Fällen und Auskochen des Rückstandes mit Weingeist. — Krystallisirt beim Erkalten heißer wässriger Lösung in Prismen, beim Verdunsten in großen wohl ausgebildeten Krystallen des monoklinischen Systems. Combinationen von 0P, ∞P∞, P∞, —P∞, —½P∞, ∞P2, P2̀∞, —P2. — 0P : ∞P∞ = 108°14′; P∞ : 0P = 146°4′; —P∞ : 0P = 110°45′; —½P∞ : 0P = 137°24′; P2̀∞ : 0P = 134°3′; ∞P2 : 0P = 100°10′; —P2 : 0P = 121°31′; —P2 : ∞P2 = 138°19′; P2̀∞ : ∞P∞ = 102°34′; —P2 : ∞P∞ = 106°56′; P2̀∞ : —P2 = 150°30′. Die beim Erkalten heiß gesättigter Lösungen erhaltenen Krystalle sind durch Ausdehnung von 0P tafelartig. v. Lang (*Ann. Pharm. Suppl.* 5, 228). — Verliert nach dem Trocknen neben Schwefelsäure bei 110° nicht an Gewicht, schmilzt und zersetzt sich bei etwa 170°. Löst sich leicht in Wasser, aus der conc. Lösung durch Weingeist in Nadeln fällbar. W. Lossen.

	Krystalle.		W. Lossen.
2 N	28	17,07	
8 H	8	4,88	5,17
S	32	19,51	19,41
6 O	96	58,54	
$(NH^3.O.H)^2.O^2.SO^2$	164	100,00	

Q. *Stickoxydschwefligsaures Ammoniumoxyd.* $(H^4N)^2.O^2.SO.N^2O^2$. — Eine wässrige Lösung von schwefligs. Ammoniumoxyd absorbirt, wenn sie bis zum Gefrieren abgekühlt ist, das Stickoxyd allmählich vollständig und liefert Krystalle. Bei 0° und darüber erfolgt Bildung von Stickoxydul und schwefels. Ammoniak, außer wenn man auf 1 Maß conc. wässriges schwefligs. Ammoniak 5 Maß Ammoniakwasser zugemischt hat. — Die erhaltenen Krystalle werden mit wässrigem Ammoniak gewaschen und zwischen Papier getrocknet. — Wasserhelle rhombische Säulen, neutral, von stechendem und schwach bitterem Geschmack. Hält sich im trocknen Zustande bis zu 110°; zersetzt sich bei etwas stärkerer Hitze unter Explosion und Entwicklung von Stickoxydul. — Auf glühenden Kohlen zersetzt es sich unter Funkensprühen. Löst sich in Wasser anfangs unzersetzt, zerfällt dann, um so schneller, je höher die Temperatur, in Stickoxydul und schwefels. Ammoniak; bei 0° erfolgt diese Zersetzung sehr langsam, bei 40° unter heftigem Aufbrausen. Die Lösung in wässrigem Ammoniak zersetzt sich weit langsamer. Die Zersetzung beschleunigen Kohle, Braunstein, Silberoxyd, Silber und Platinschwamm, welche hierbei keine Veränderung erleiden. Zersetzung durch Säuren und Metallsalze (I, 2, 534). Das Salz löst sich selbst in heißem Weingeist nicht auf und wird aus der wässrigen Lösung durch Weingeist gefällt. Pelouze (*Ann. Chim. Phys.* 60, 151; *J. pr. Chem.* 5, 324 und 11, 92; *Ann. Pharm.* 15, 240; *Berzel. J. B.* 16, 74).

R. *Pyrosulfaminsaures* oder *sulfaminsaures Ammoniumoxyd. Sulfamid* von Dumas. *Trocken* oder *wasserfreies schwefels. Ammon*, *Sulfatammon* oder *Parasulfatammon.* — Bildet sich beim Einwirken von Ammoniak auf Schwefelsäureanhydrid. H. Rose. Beim Einwirken von Ammoniak auf Pyrosulfurylchlorid? Vergl. I, 2, 500.

Darstellung. Man läßt wasserfreie Schwefelsäure, welche durch Erhitzen von Nordhäuser Vitriolöl dargestellt und durch nochmaliges Sublimiren völlig gereinigt ist, bei Abschluß aller Feuchtigkeit als Dampf in einen mit Ammoniakgas gefüllten Kolben treten, mit der Vorsicht, daß das

Ammoniak während der ganzen Dauer der Operation überschüssig bleibt. Ist alle Schwefelsäure verdampft, so schmilzt man das entstandene pulverförmige schneeartige Product und leitet in die geschmolzene Masse Ammoniak, bis sie bei der anfangs zum Schmelzen erforderlichen Temperatur zu erstarren beginnt. So erhält man eine fast rein weiße, luftbeständige Krystallmasse, welche sich in Wasser unter Wärmeabsorption löst und, an der Luft oder im Vacuum verdunstet, Krystalle liefert. JACQUELAIN.

ROSE leitet getrocknetes Ammoniak in eine Flasche, deren Wandungen mit einer nicht zu dicken Schicht Schwefelsäureanhydrid gleichmäßig belegt sind, und welche in einer Kältemischung steht und erhält dabei vier verschiedene Producte. a. Auf der Oberfläche des Säureanhydrids eine lockere Kruste von neutralem Sulfatammon. — b. Darunter eine glasartige harte Masse von saurem Sulfatammon, welche sich, auch wenn die Flasche ein Jahr mit Ammoniakgas gefüllt erhalten wird, nicht völlig mit Ammoniak sättigt. — c. Parasulfatammon, welches aus der wässrigen Lösung des Sulfatammons zuerst krystallisirt und durch Behandeln mit kohlens. Baryt von anhängender Schwefelsäure befreit wird. — d. Zerfließliches schwefels. Ammon, welches neben Vitriolöl aus der Mutterlauge von c in undeutlichen schwach sauren Nadeln krystallisirt.

Die Krystalle sind wasserhell und gehören dem tetragonalen System an.

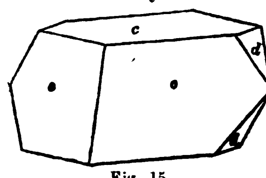


Fig. 15.

Combinationen von P (o) mit P∞ (d) und 0P (c), in eigenthümlicher Verzerrung, so daß von P nur 4 an zwei parallelen Polkanten liegende Flächen, von P∞ vier in der Zone einer Nebenaxe liegende entwickelt sind. Die Combination erhält somit einen monoklinischen Habitus; P erscheint als Prisma, P∞ als Klinodoma und 0P bleibt Basis. — P : 0P = *113°14′; P∞ : 0P = 121°15′; P : P∞ = 139°28′. G. ROSE (*Pogg.* 47, 476). — Sie reagiren nach H. ROSE neutral, nach JACQUELAIN sauer. Beim Erhitzen schmelzen sie ohne Zersetzung, geben bei etwas höherer Temperatur Ammoniak, ein Sublimat von saurem schwefligs. Ammoniumoxyd und lassen saures schwefels. Ammoniumoxyd. Ihre wässrige Lösung läßt bei langsamem Verdunsten an der Luft ein Gemenge von schwefels. Ammoniak und freier Schwefelsäure. Sie ist nicht fällbar durch kaltes wässriges Chlorbarium, außer bei Zusatz von Ammoniak, wodurch ein in Salzsäure lösliches Barytsalz gebildet wird, welches sich beim Stehen in seidenglänzende Nadeln verwandelt. Die mit Chlorbarium vermischte wässrige Lösung trübt sich beim Vermischen mit Chlor oder Salzsäure, oder bei anhaltendem Kochen, ohne daß aller Schwefel in schwefels. Baryt verwandelt wird. Schwefels. Manganoxyd, Kupfervitriol und salpeters. Silber fällen die wässrige Lösung nicht, Bleiessig fällt weiße Flocken, aus denen man durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff die wässrige Säure gewinnt. JACQUELAIN.

			JACQUELAIN.		H. ROSE.				
	α.		Pulver.	Kryst.	Pulver.	Kryst.		β.	
3 H^3N	51	24,17	25,36	24,47	29,29		2 H^3N	34	29,83
2 SO^3	160	75,83	77,22	77,75	70,75	70,15	SO^3	80	70,17
$3H^3N,2SO^3$	211	100,00	102,58	102,22	100,04		$2H^3N,SO^3$	114	100,00

JACQUELAIN giebt die Formel α, welche WORONIN bestätigt und als saures Ammoniumoxydsalz $H^4N.H.O^2.S^2O^4.N^2H^4$ deutet. Dem entsprechend ist das neutrale Barytsalz nach WORONIN $Ba.O^2.S^2O^4.N^2H^4$, während JACQUELAIN für das basische Barytsalz die Formel $2BaO,3SO^3,4H^3N$ fand, die mit der Zusammensetzung des Ammoniumoxydsalzes nicht vereinbar scheint. Da JACQUELAIN überschüssiges Ammoniak anwandte, so ist vielleicht die Formel $(H^4N)^2.O^2.S^2O^4.NH$ vorzuziehen (vergl. unten ROSE's Ammoniakbestimmung), doch würde WORONIN's Barytsalz dann nicht dieser Pyrosulfaminsäure, $H^2.O^2.S^2O^4.NH$, sondern der Sulfaminsäure, $H.O.SO^2.NH^2$, angehören. KR.

Das beim Einwirken von Ammoniak auf Schwefelsäureanhydrid direct entstehende pulverförmige Product und die aus seiner wässrigen Lösung anschießenden Krystalle sind nach JACQUELAIN ein und dieselbe Verbindung und fand ROSE das Pulver nur deshalb ammoniakreicher, weil freies Ammoniak anhing. H. ROSE selbst unterscheidet Sulfatammon, Parasulfatammon und zerfließliches schwefels. Ammoniak. *Sulfatammon* ist ein weißes trocknes amorphes bitteres Pulver, welches neutral reagirt und bei Abwesenheit von freier Säure luftbeständig ist. Es löst sich in etwa 9 Th. Wasser, welche Lösung sich bei langem Aufbewahren nicht verändert, mit Kalk Ammoniak entwickelt und mit Chlorplatinwasserstoffsäure 14,7 bis 17,26 Proc. vom Sulfatammon an Ammoniak abscheidet ($^2/_3$ = 16,12 Proc.). Barytsalze fällen einen Theil der Schwefelsäure als schwefels. Baryt, die Menge des Niederschlages nimmt beim Stehen in der Kälte, beim Erwärmen und mehr noch beim Kochen mit Säuren zu, aber auch im letzteren Falle wird nur etwa die Hälfte des Schwefels gefällt. Chlorstrontium trübt erst nach 8 Tagen, Chlorcalcium auch dann nicht, beide Salze fällen beim Kochen. Beim Digeriren mit Kalkhydrat bis zur Verflüchtigung alles Ammoniaks bleibt Gyps in Lösung. Bleizucker trübt erst allmählich, schneller beim Erwärmen. Warmes Vitriolöl löst das Sulfatammon schwierig, ohne Entwicklung von schwefliger Säure, und scheidet es beim Erkalten wieder ab. Weingeist löst und verändert es nicht. Beim Erhitzen verhält sich das Sulfatammon, wie die Krystalle. — *Parasulfatammon* wird neben dem zerfließlichen Salz beim Verdunsten von wässrigem Sulfatammon, nicht schon beim Auflösen des Letzteren gebildet. Es zeigt die oben angegebene Krystallform, das Verhalten beim Erhitzen und die Nichtfällbarkeit durch Barytsalze; selbst bei monatelangem Stehen mit Chlorbarium trübt sich seine Lösung nicht. Es liefert nach H. ROSE, entgegen JACQUELAIN's Angaben, befeuchtet der Luft dargeboten, oder beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung unter Freiwerden von Schwefelsäure das *zerfließliche Salz*. Das letztere hält 64,14 Proc. SO^3 (Rechn. für $2(H^4N.O.SO^2.NH^2)H^2O = 65{,}04$) und wird durch Chlorbarium unvollständig, auch nach dem Zusatz von Salzsäure nur zur Hälfte gefällt. H. ROSE.

S. *Sulfammonsäure.* — a. *Tetrasulfammonsäure.* $S^4NH^5O^{12} = 4(H.O.SO^2).NH$. — Nicht im freien Zustande bekannt. Das Kalisalz entsteht, wenn neutrale wässrige Lösungen von schwefligs. und salpetrigs. Kali zusammengegossen werden. $4K^2.O^2.SO + K.O.NO + 3H^2O = 4(K.O.SO^2).NH + 5K.O.H$. CLAUS u. KOCH. Vergl. I, 2, 460; auch MENDELEJEFF (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 872).

b. *Trisulfammonsäure.* $S^3NH^5O^9 = 3(H.O.SO^2).NH^2$. FREMY's *Sulfammonsäure.* — Nicht in freiem Zustande bekannt. Das Kalisalz entsteht neben saurem schwefels. Kali, wenn tetrasulfammons. Kali für sich, oder in Berührung mit Wasser, oder beim Kochen mit Kalilauge zerfällt. $4(K.O.SO^2).NH + H^2O = 3(K.O.SO^2).NH^2 + KH.O^2.SO^2$. CLAUS u. KOCH. FREMY.

c. *Disulfammonsäure.* $S^2NH^5O^6 = 2(H.O.SO^2),NH^3$. FREMY's *Sulfamidinsäure.* — Nicht für sich bekannt. Das Kalisalz entsteht beim Kochen von trisulfammonsaurem Kali mit reinem oder angesäuertem Wasser. $3(K.O.SO^2).NH^2 + H^2O = 2(K.O.SO^2).NH^3 + KH.O^2.SO^2$. CLAUS u. KOCH. FREMY.

T. *Sulfoxyazosäure.* — a. *Disulfhydroxyazosäure.* $S^2NH^3O^7 = H^2.O^2.(SO^2)^2.NOH$. — Nicht für sich bekannt. Das Kalisalz, FREMY's *neutrales sulfazotinsaures Kali*, entsteht beim Vermischen von neutralem schwefligs. Kali und salpetrigs. Kali, wenn weniger als 4 At. des ersteren auf 1 At. des letzteren vorhanden sind. CLAUS.

b. *Sulfazotinsäure.* $S^4N^2H^6O^{14}$. — Das Kalisalz derselben, FREMY's *basisch-sulfazotinsaures Kali*, erhält man, indem man schweflige Säure im raschen Strom in eine alkalische Lösung von salpetrigs. Kali leitet und den beim Abkühlen sich bildenden Krystallbrei nach dem Abpressen mit seinem zwei- bis dreifachen Maß Wasser kocht. CLAUS. Vergl. I, 2, 460.

c. *Oxysulfazotinsäure.* $S^4N^2H^4O^{14}$. FREMY's *Sulfazotinsäure.* — Das Kalisalz entsteht beim Behandeln von sulfazotins. Kali mit schwachen Oxydationsmitteln. CLAUS.

d. *Trisulfoxyazosäure.* $S^3NH^3O^{10}$. FREMY's *Metasulfazotinsäure.* — Das Kalisalz entsteht bei der Zersetzung des oxysulfazotins. Kalis durch kochendes Wasser. CLAUS.

U. *Sulfhydroxylaminsäure.* $SNH^3O^4 = H.O.SO^2.NOH^2$. FREMY's *Sulfazidinsäure.* — Nur in verdünnten Lösungen bekannt. Das Kalisalz entsteht bei der Zersetzung des disulfhydroxyazos. Kalis durch kochendes Wasser. CLAUS.

V. *Schwefelkohlenstoff-Schwefelammonium* oder *Ammoniumsulfocarbonat. Sulfocarbonsaures, sulfokohlensaures* oder *Hydrothiocarbon-Ammoniak. Rothwerdendes Salz* von ZEISE. $(H^4N)^2.S^2.CS$. — *Bildung* (I, 2, 496). Man mischt 10 Maß mit trocknem Ammoniakgas gesättigten absoluten Weingeist mit 1 Maß Schwefelkohlenstoff, setzt das Gemisch, wenn es braungelb geworden, in Eiswasser, gießt die Mutterlauge nach einer Stunde von den Krystallen ab, denen sich anderenfalls sulfocarbaminsaures Ammoniak beimengen würde, wäscht sie einige Male mit kaltem Weingeist, dann mit Aether, preßt und bewahrt bei Luftabschluß. ZEISE. GÉLIS zersetzt Schwefelkohlenstoff mit Schwefelammonium. — Blaßgelbe Krystalle, welche an der Luft in einigen Tagen gänzlich verdampfen. Läßt sich bei Abschluß von Feuchtigkeit größtentheils unverändert sublimiren, doch scheint sich dabei etwas Schwefelammonium zu bilden. — Das mit Weingeist befeuchtete Salz wird an der Luft augenblicklich dunkler gelb und in wenigen Secunden roth; das mit Aether gewaschene und gut gepreßte behält seine gelbe Farbe an der Luft 5 Minuten, in verschlossenen Gefäßen länger. Die wässrige Lösung entfärbt sich an der Luft und giebt einen grauen, kohlehaltigen Niederschlag, ohne daß sich jedoch Schwefelblausäure erzeugt. ZEISE. Auf 90 bis 100° erhitzt, bildet sie Schwefelwasserstoff und Schwefelcyanammonium. A. GÉLIS (*J. Pharm.* [3] 39, 95; *J. B.* 1861, 340). — Wässriges Kali mit dem Salze bis zur Trockne destillirt, liefert einen Rückstand von Schwefelcyankalium. Salzsäure und Schwefelsäure entfärben die rothe wässrige Lösung des Salzes und scheiden Hydrothiocarbonsäure, $H^2.S^2.CS$ (I, 2, 252) aus, so wirken auch mäßig verdünnte Säuren auf das trockne Salz. — In verschlossenen Gefäßen mit Weingeist hingestellt, zersetzt sich das Ammoniumsulfocarbonat in Schwefelwasserstoff und sulfocarbaminsaures Ammoniak. $(H^4N)^2.S^2.CS = H^4N.S.CS.NH^2 + H^2S$. — Das Ammoniumsulfocarbonat wird an der Luft feucht und löst sich sehr schnell und reichlich in Wasser. Der achtfachen Wassermenge ertheilt es eine rothe, einer größeren Menge eine braune oder gelbe Farbe. Die Auflösung hält sich in verschlossenen Gefäßen lange, nur wird sie rothbraun. — Das Salz löst sich wenig in Weingeist, noch weniger in Aether. ZEISE (*Schw.* 41, 105; *Berzel. J. B.* 4, 96).

W. *Sulfocarbaminsäure*, $H.S.CS.NH^2$, und *sulfocarbaminsaures Ammoniumsulfuret*, $H^4N.S.CS.NH^2$. — ZEISE's IV, 479 beschriebene Hydrothionschwefelblausäure ist nach DEBUS' Berichtigung Sulfocarbaminsäure, sind hydrothionschwefelblausaures Ammoniak ist sulfocarbamins. Ammoniak oder Ammoniumsulfuret. Letzteres nach IV, 479 (vergl. auch I, 2, 496) erhalten, krystallisirt in langen dünnen citrongelben Prismen von schwachem Geruch nach Schwefelammo-

nium, welche sich in Wasser leicht, in Weingeist etwas schwieriger (nicht, MULDER) lösen. DEBUS. Es wird bei Anwendung von Weingeist von 95 Proc. weniger gefärbt, mit Weingeist von 85 Proc. in farblosen Nadeln erhalten; am besten durch Einleiten des aus 150 Th. Salmiak entwickelten Ammoniaks in 600 Th. Weingeist, Zumischen von 96 Th. Schwefelkohlenstoff und Hinstellen bei 30°, wo keine Krystalle von Ammoniumsulfocarbonat bemerkbar werden. E. MULDER. Die Krystalle zerfließen an feuchter Luft zu einer trüben Flüssigkeit, welche fast ganz aus Schwefelcyanammonium zu bestehen scheint; auch beim Erwärmen mit Kalilauge zersetzen sie sich unter Bildung von Schwefelcyankalium, Schwefelkalium und Ammoniak. $H^4N.S.CS.NH^2 + 2K.O.H = K.S.CN + K.S.H + H^3N + 2H^2O$. DEBUS. Sie bilden mit Aldehyd Carbothialdin, mit Aceton sulfocarbamins. Acetonin. E. MULDER. — Aus der conc. wässrigen Lösung des sulfocarbamins. Ammoniaks scheiden Salzsäure und Schwefelsäure die Sulfocarbaminsäure als farbloses Oel mit den IV, 479 angegebenen Eigenschaften. DEBUS. Wird die conc. Lösung des sulfocarbamins. Ammoniak unter 10° abgekühlt, so wird durch allmählichen Zusatz von Salzsäure die Sulfocarbaminsäure krystallisch, bisweilen in farblosen Nadeln erhalten, welche bei Blutwärme schmelzen und zersetzt werden, sauer reagiren und sich sehr leicht in Wasser, Weingeist und Aether lösen. Durch Erhitzen der wässrigen, durch Stehen oder Erwärmen der weingeistigen Sulfocarbaminsäure werden sulfocarbaminsaures Ammoniak und Schwefelkohlenstoff gebildet [$2(H.S.CS.NH^2) = H^4N.S.CS.NH^2 + CS^2$], Eindampfen der wässrigen Lösung erzeugt Schwefelcyanammonium und Schwefelwasserstoff. $2H.S.CS.NH^2 = H^4N.S.CN + H^2S$. E. MULDER (*J. pr. Chem.* 101, 401; 103, 178; *J. B.* 1867, 398; 1868, 649).

Das sulfocarbamins. Ammoniumsulfuret erzeugt mit wässrigem schwefels. Ceroxydul farblose Nadeln, welche kein Cer halten; mit schwefels. Chromoxyd gleichfalls farblose, aber Chrom und Schwefel haltende Nadeln. Es färbt salpeters. Uranoxyd blutroth ohne Fällung, fällt arsenige Säure, Antimonchlorid, Zinnchlorür und salpeters. Wismuthoxyd weiß, gelbweiß oder gelb, schwefels. Nickeloxydul gelbgrün, Chlorplatinwasserstoffsäure gelbbraun. Es fällt aus Quecksilberchlorid weißen, vielleicht Quecksilberchlorür haltenden Niederschlag. Das sulfocarbaminsaure Zinksulfuret, $Zn.S^2.(CS.NH^2)^2$, ist ein weißes, das Kupfersulfuret ist ein gelbes, in Wasser und Weingeist unlösliches Pulver; das weiße sulfocarbamins. Bleisulfuret, aus dem Ammoniaksalz durch Bleizucker gefällt, wird beim Trocknen röthlich, beim Kochen mit Wasser schwarz und zersetzt sich, wie im Allgemeinen die sulfocarbamins. Salze, beim Erwärmen mit Kalilauge in Schwefelmetall und Schwefelcyanmetall. DEBUS (*Ann. Pharm.* 73, 26; *J. B.* 1849, 350).

X. *Ammoniumkohlensesquisulfid.* — Wird Wasserstoffkohlensesquisulfid (I, 2, 222) in Schwefelwasserstoffammonium gelöst, die Lösung mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag mit Ammoniakwasser digerirt, so erhält man eine rothe Lösung dieses Salzes, welche sich beim Stehen oder Abdampfen zersetzt. LÖW (*Zeitschr. Chem.* [2] 2, 173; *J. B.* 1866, 119).

Y. *Sulfoxycarbaminsaures Ammoniak.* $H^4N.O.CS.NH^2$. — Kohlenoxysulfid (I, 2, 231) bildet in Berührung mit trocknem Ammoniak sogleich schöne Krystalle, deren Bildung einige Stunden fortdauert und welche durch Vereinigung von 2 Maß Ammoniak mit 1 Maß Kohlenoxysulfid entstanden sind. Ihre wässrige Lösung erzeugt beim Erhitzen auf 100° Schwefelcyan-

ammonium ($H^4N.O.CS.NH^2 = H^4N.S.Cy + H^2O$), beim Erwärmen mit kohlens. Bleioxyd Schwefelblei und sehr wenig Harnstoff ($H^4N.O.CS.NH^2 + PbO = H^2N.CO.NH^2 + PbS + H^2O$). BERTHELOT (*Bull. soc. chim.* [2] 9, 7; *J. B.* 1868, 160).

Z. *Amidoschwefelphosphorsäure.* — a. *Sulfophosphaminsäure* oder *Thiophosphaminsäure.* $H^2.O^2.PS.NH^2$. *Sulfoxyphosphamidsäure.* — Durch Schütteln von mäßig verdünntem Ammoniakwasser mit Phosphorsulfochlorid wird eine saure Lösung erhalten, welche Chlorammonium und diese Säure hält und aus welcher nach dem Neutralisiren Kadmium- und Bleisalze thiophosphamins. Salze fällen. Die Salze der Erdalkalien, der Erden, des Eisens, Nickels und Kobalts fällen die neutralisirte Säure nicht, Quecksilberchlorid fällt gelbes Chlorschwefelquecksilber, bei überschüssiger Säure schwarzen Niederschlag. GLADSTONE u. HOLMES (*Chem. Soc.* [2] 3, 1; *J. B.* 1865, 160).

b. *Sulfophosphordiaminsäure* oder *Thiophosphordiaminsäure.* $H.O.PS.(NH^2)^2$. *Sulfoxyphosphordiaminsäure.* — Bildet sich neben Chlorammonium beim Behandeln von Phosphorsulfochlorid mit Ammoniakgas und Auflösen der zusammengebackenen weißen Masse in Wasser. GLADSTONE u. HOLMES. Siehe dagegen I, 2, 500. — Die wässrige saure Lösung zeigt weder die Reactionen des Schwefelwasserstoffs, noch die der Phosphorsäure, sie fällt nach dem Neutralisiren die Zinksalze und Kadmiumsalze weiß, flockig, Nickelsalze grünlichweiß, Kobaltsalze bläulichweiß, die Niederschläge lösen sich in Ammoniak und in Säuren; sie fällt aus wässrigem Chlorblei weißen, in verdünnter Salpetersäure löslichen Niederschlag, welcher sich beim Erhitzen mit Wasser schwärzt. Die wässrige neutralisirte Säure fällt Kupferoxydsalze gelblichweiß, der Niederschlag bräunt sich beim Trocknen und löst sich in Cyankalium, nicht in verdünnten Säuren und in Ammoniak. Sie fällt aus Zinnchlorür weißen Niederschlag, aus Quecksilberchlorid weißem, bald zu gelbem Chlorschwefelquecksilber werdenden Niederschlag, welcher auch durch überschüssiges Fällungsmittel nicht geschwärzt wird; sie fällt nicht die Salze des Baryts, Kalks, der Magnesia, Thonerde und nicht das Eisenchlorid. — Die Metallsalze zersetzen sich beim Erhitzen unter Entwicklung von Ammoniak und Schwefelammonium. — Die aus dem Kupfer- oder Silbersalz geschiedene wässrige Säure zerlegt sich beim Einengen neben Vitriolöl unter Ausscheidung von Schwefel. GLADSTONE u. HOLMES (*a. a. O.*).

AA. *Sulfophosphortriamid* oder *Sulfotriphosphamid.* $(H^2N)^3.PS$. — Wird neben Chlorammonium durch Ueberleiten von Ammoniak über Phosphorsulfochlorid erzeugt, wobei man die sich bildende feste Masse von Zeit zu Zeit zerkleinern, erhitzen, und wieder dem Ammoniakgase aussetzen muß, bis 60 Proc. des Phosphorsulfochlorids an Ammoniak aufgenommen sind. H. SCHIFF. CHEVRIER. Vergl. oben und I, 2, 500. Bleibt bei raschem Auslaugen mit Wasser als gelbweiße (weiße, SCHIFF) amorphe Masse von 1,7 spec. Gew. bei 13°, welche sich erst über 200° unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffammonium zersetzt und bei 240° noch 20 Proc. Schwefel hält. CHEVRIER. Nach SCHIFF wird durch Erhitzen bei Luftabschluß ein schwefelfreier Rückstand erhalten, wahrscheinlich Phospham (I, 2, 524). — Wird durch Wasser, besonders durch heißes, rasch unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, H. SCHIFF, und Bildung von schwefelphosphors. Ammoniak zersetzt. CHEVRIER. Rauchende Salpetersäure oxydirt heftig zu Phosphorsäure und Schwefelsäure, Kalihydrat entwickelt Ammoniak. — Löst sich kaum in Weingeist, Aether und Schwefelkohlenstoff. CHEVRIER (*Compt. rend.* 66, 748; *Chem. Centr.* 1868, 557; *J. B.* 1868, 191). H. SCHIFF (*Ann. Pharm.* 101, 303; *J. B.* 1857, 99).

			CHEVRIER.
3 N	42	37,83	36,92
6 H	6	5,41	5,02
P	31	27,93	27,21
S	32	28,83	28,18
$(H^2N)^3.PS$	111	100,00	100,00

Stickstoff und Selen.

A. *Selenstickstoff.* — Leitet man über Selentetrachlorid, welches in einem langen und weiten Glasrohr möglichst ausgebreitet und mit Hülfe von Schnee und Kochsalz abgekühlt ist, trocknes, mit Luft oder Wasserstoff reichlich verdünntes Ammoniakgas, so färbt sich das Selenchlorid grün und bläht sich dann zur braunen Masse auf, welche außer unzersetztem Selenchlorid Salmiak, freies Selen und Selenstickstoff hält, deren unzersetzte Antheile aber nicht ohne Gefahr der Explosion durch Zerreiben mit Ammoniak gesättigt werden können. Man schüttet die Masse in viel Wasser, trennt das sich abscheidende ziegelrothe Pulver von der wässrigen selenigen Säure, trocknet es neben Vitriolöl und befreit es vom freien Selen durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff oder mit wässrigem Cyankalium. — Orangegelbe Masse, welche bei 150° ihre Farbe nicht ändert, bei etwa 200° explodirt. Auch ein selbst nur leiser Druck bewirkt heftige Explosion, ebenso unvollständiges Benetzen mit rauchender Salzsäure oder Eintragen in Salzsäuregas, wobei stets rother Selenrauch und Geruch nach Selenwasserstoff entsteht. — Wasser erzeugt bei 150 bis 160° selenige Säure, Selen und Ammoniak, ebenso verdünnte warme Schwefelsäure oder Salzsäure, kalte oder warme Salpetersäure, welche dann aber völlig löst. — Explodirt augenblicklich beim Eintragen in Chlorgas. Warme conc. Kalilauge entwickelt Ammoniak und bildet selenigs. Kali und Selenkalium. Wässriges unterchlorigs. Natron löst unter Entwicklung von Stickgas zu selens. Natron. — Hält im Mittel 83,69 Proc. Selen, 16,33 Stickstoff, nach Espenschied wahrscheinlich auch Wasserstoff, vielleicht in den durch die Formel HN^3Se^3 ausgedrückten Verhältnissen (Rechn. 84,57 Proc. Se, 15,07 N, 0,36 H). Espenschied (*Ann. Pharm.* 113, 101; *J. B.* 1859, 91). Rechn. für N^2Se^2 85,01 Proc. Se, 14,99 N.

B. *Selenammonium.* — a. *Einfach.* $(H^4N)^2.Se$. Früher *Einfach-Hydroselenammoniak.* — 1 Maß Selenwasserstoff verdichtet aus überschüssigem Ammoniak 2 Maß desselben zum weißen Nebel, der sich als weiße, nach Ammoniak und Selenwasserstoff riechende Masse absetzt. Bineau. — Nicht krystallisch; wenn die Luft etwas Wasserstoff entzog, blaßroth und in Wasser mit rother Farbe löslich. Berzelius. — b. *Selenwasserstoffammonium.* $H^4N.H.Se$. Früher *Zweifach-Hydroselenammoniak.* — Bei überschüssigem Selenwasserstoff verdichten sich beide Gase zu gleichen Maßen zu einer weißen krystallischen Masse, welche nach den Bestandtheilen riecht und weniger flüchtig ist als Schwefelwasserstoffammonium. Scheidet beim Erhitzen Selen aus. — Beide Verbindungen zersetzen sich an der Luft rasch unter Abscheidung von Selen. Bineau (*Ann. Chim. Phys.* 67, 229; *Berzel. J. B.* 19, 217). — Destillirt man ein Gemenge von Selencalcium und Salmiak, so geht neben Ammoniak und Selen eine rothe, stark hepatisch schmeckende Flüssigkeit über, welche durch viel Wasser roth getrübt wird, und an der Luft Selen abscheidet. Berzelius. S. auch I, 2, 263.

C. *Selenigsaures Ammoniumoxyd.* — a. *Gesättigtes.* $(H^4N)^2.O^2.SeO$. — Man löst selenige Säure in überschüssigem conc. Ammoniakwasser, oder leitet Ammoniak in weingeistige selenige Säure. Steigt die Temperatur beim Zutropfen von Ammoniakwasser zu seleniger Säure zu hoch, so wird Selen reducirt. — Vierseitige Säulen, geschobene vierseitige Tafeln oder federartige Kry-

stalle. Entwickelt beim Erhitzen unter lebhaftem Aufschäumen zuerst Wasser und Ammoniak, dann Wasser und Stickstoff nebst wenig, theils in Wasser gelöstem, theils sublimirendem Salz c, während geschmolzenes Selen bleibt. — An der Luft zerfließend. BERZELIUS. MUSPRATT (*Ann. Pharm.* 70, 275; *J. B.* 1850, 250). — b. *Halbgesättigtes.* — Durch Auflösen von a in Wasser und freiwilliges Verdunsten, wobei Ammoniak entweicht. Luftbeständige Nadeln. — c. *Saures. Vierfach-saures* von BERZELIUS. — Durch Abdampfen von b in der Wärme oder durch Hinzufügen von Säure. Nicht krystallisirbar, an der Luft zerfließend. BERZELIUS.

D. *Selensaures Ammoniumoxyd.* — *Halbgesättigtes.* $H^4N.H.O^2.SeO^2$. — Uebersättigt man Ammoniakwasser stark mit wässriger Selensäure, so bilden sich bei langsamem Abkühlen große Krystalle; häufig gesteht anfangs die ganze Flüssigkeit zum Krystallbrei, welcher sich beim Stehen in isolirte Krystalle umwandelt. — Rhombisch, isomorph mit halbgesättigtem schwefels. Ammoniumoxyd. Die Krystalle, meist von säulenförmigem Habitus, seltener tafelartig, wenn 0P vorwaltet, bestehen aus der Combination ∞P, $\infty P\breve{\infty}$, $\infty P\bar{\infty}$, 0P. — $\infty P : \infty P = 59^{\circ}12'$. Die Winkel wegen Zerfließlichkeit der Krystalle nur annäherungsweise bestimmbar. — Spec. Gew. 2,162. H. TOPSÖE (*Selens. Salte*, Kopenh. 1870, 14).

Stickstoff und Jod.

A. *Jodstickstoff, Jodamin* und *Jodstickstoffammoniak.* — Die durch Vermischen von Jod oder Chlorjod mit wässrigem oder weingeistigem Ammoniak entstehenden schwarzen Niederschläge sind nach BINEAU und GLADSTONE, nach Letzterem stets, *Dijodamin*, HNJ^2. Nach STAHLSCHMIDT hat der bei Abwesenheit von Wasser aus weingeistiger Lösung erhaltene Niederschlag diese Zusammensetzung, aber wässriges Ammoniak fällt aus weingeistigem Jod den Jodstickstoff NJ^3. BUNSEN erhielt aus Jod und Ammoniak bei Abwesenheit von Wasser die Verbindung H^3N,NJ^3; aus wässrigem Einfach-Chlorjod fällte Ammoniak die ammoniakärmere Verbindung $H^3N,4NJ^3$. Frühere Formeln NJ^3, GAY-LUSSAC, COLIN, H^2NJ, MILLON, MARCHAND.

Darstellung. 1. Man vermischt mit einander die kalt gesättigten Lösungen von Jod und von Ammoniak in absolutem Weingeist, und wäscht das niedergefallene schwarze Pulver mit absolutem Weingeist frei von Jodammonium. BUNSEN. — 2. Man fällt weingeistiges Jod mit conc. wässrigem Ammoniak und wäscht mit Wasser. GLADSTONE. STAHLSCHMIDT. — 3. Man fällt eine mit Wasser verdünnte Lösung von Jod in Königswasser [welche Einfach-Chlorjod (I, 2, 416) hält] mit Ammoniak und wäscht den Niederschlag schnell mit kaltem Wasser. BUNSEN.

Nach (2) verfuhr schon SERULLAS, nach (3) schon MITSCHERLICH. STAS (*Gesetze der Proportionen*, Leipzig 1867, 138), welcher käufliches Jod zur Reinigung in Jodstickstoff verwandelt und durch Zersetzung desselben reines Jod erhält (I, 2, 286), fügt zu gepulvertem Jod unter Umrühren conc. Ammoniakwasser, bis die anfangs dunkelbraune Flüssigkeit fast farblos geworden ist, wäscht durch Decantiren mit kaltem conc. Ammoniakwasser bis zur Entfernung des Jodammoniums und läßt abtropfen. Der so erhaltene Jodstickstoff (Dijodamin, STAS) ist schwarz, er bräunt sich beim Befeuchten mit kaltem Wasser, wobei sich das Wasser unter Aufnahme von jodhaltigem Jodammonium gelb bis orangebraun färbt.

Bildung des Jodstickstoffs (1) (des Jodstickstoffammoniaks): $2H^3N + 6J = H^3N,NJ^3 + 3HJ$; des Jodstickstoffammoniaks (3); falls derselbe aus ersterem her-

vorgeht: $4(H^3N,NJ^3) = H^3N,4NJ^3 + 3H^3N$. Wäscht man den letzteren mit Wasser, bis der größte Theil unter Ausscheidung von Stickstoff und Jod zerlegt ist, so hält der Rest immer noch Ammoniak, welches daher der Verbindung angehört. Bunsen. — Bildung bei Darstellung (2), falls dabei Dijodamin gebildet wird: $3H^3N + 4J = HNJ^2 + 2H^4N.J$; die Hälfte des Jods geht in den Niederschlag über, falls man mit wässrigem Ammoniak fällt, aber viel weniger, $^1/_5$ bis $^1/_9$, falls man absolut weingeistige Lösungen anwendet. Gladstone. — Bildung bei Darstellung (3) nach Gladstone: $2JCl + 3H^3N = HNJ^2 + 2H^4N.Cl$. — Nach Schönbein (*J. pr. Chem.* 84, 392) geht der Bildung des Jodstickstoffs die von unterjodigs. Ammoniak voraus, welches sich dann so umsetzt: $3H^4N.O.J = H^3N,NJ^3 + 3H^2O + H^3N$.

Auch durch Fällen von Jodammonium mit wässrigem Chlorkalk wird Jodstickstoff gebildet. Playfair (*Chem. Gaz.* 1851, 269). Nach der Gleichung: $Ca.O^2.Cl^2 + 2H^4N.J = HNJ^2 + CaCl^2 + 2H^2O + H^3N$. Gladstone. Desgleichen durch Fällen von wässrigem Dreifach-Chlorjod, oder von salzsaurer Jodsäure mit Ammoniak nach André (*J. Pharm.* 22, 137), nicht nach Gladstone. Durch Fällen einer Mischung von jods. Ammoniak mit Jodammonium durch Kali, falls man zuvor mit Salzsäure versetzt hatte. Serullas. Durch Fällen von Mehrfach-Jodkalium mit Ammoniak. Schönbein. Durch Zersetzung von Chlorstickstoff mit Jodkalium nach Millon, Bineau erhielt nur Jod mit gleichzeitiger Entwicklung von Stickgas. — Durch Zersetzung von Jodammoniak s. dieses.

Aller Jodstickstoff ist ein braunschwarzes oder schwarzes zartes Pulver. Da er, an kalter Luft getrocknet, häufig von selbst verpufft, so ist es zweckmäßig, das Filter mit dem feuchten Niederschlage in kleinere Stücke zu zerreißen und diese weit auseinander zu legen, damit die Explosion gefahrlos bleibt. — In einer mit Ammoniakgas gefüllten Glocke trocknet er, ohne zu verpuffen und wird dabei minder explosiv. Millon. Er nimmt dabei anfangs kein Ammoniak auf, aber bildet bei sechsmonatlichem Aufbewahren im Ammoniakgase Jodammonium und andere Producte. Bineau.

Berechnung nach Bunsen.

		Nach (1).		Bunsen.			Nach (3).		Bunsen.
2 N		28	6,80	6,78	5 N		70	4,39	4,49
3 H		3	0,74	0,73	3 H		3	0,18	0,20
3 J		381	92,46	92,49	12 J		1527	95,43	95,31
H^3N,NJ^3		412	100,00	100,00	$H^3N,4NJ^3$		1597	100,00	100,00

Die übrigen Formeln stützen sich auf die unter den Zersetzungen angeführten Analysen.

Zersetzungen. 1. Der trockne Jodstickstoff verpufft durch geringfügige Veranlassungen mit heftigem Knall und Zerschmetterung nahe liegender fester Körper, mit einem im Dunkeln bemerkbaren violetten Lichte. Schon beim Trocknen an der Luft verpufft er häufig, um so leichter, je höher die Temperatur; geringe Erschütterungen, Berührung mit einer Federfahne, ein schwacher Stoß, geringe Erwärmung oder das Zufügen von Vitriolöl oder anderen starken Säuren, wodurch wohl Wärme erregt wird, bewirken die Explosion. Feuchter Jodstickstoff verpufft beim Zerreiben nicht, Stas, oder erst bei stärkerem Reiben. Oele und andere Fette bewirken die Explosion nicht. — Bei der Verpuffung entstehen Stickgas und Joddampf, nach Millon und Marchand (*J. pr. Chem.* 19, 1) auch Jodammonium. Es entstehen (aus Jodstickstoffammoniak) Stickgas und Jodwasserstoff ($H^3N,NJ^3 = 2N + 3HJ$), letztere Verbindung zerfällt meist in ihre Elemente, oder bildet mit dem Ammoniak des Jodstickstoffammoniaks Jodammonium, wodurch dann auch der im Jodstickstoffammoniak enthaltene NJ^3 zerfällt. Bunsen.

2. Unter kaltem Wasser zersetzt sich der Jodstickstoff allmählich im Laufe von 4 bis 6 Wochen, die Zersetzung erfolgt rasch, wenn man mit

10 Th. Wasser auf 50 bis 60° erwärmt, sie wird bei 70° stürmisch, bei 80° so rasch, daß Ueberschäumen zu befürchten ist; in kochendes Wasser geworfener Jodstickstoff verpufft heftig. STAS. SERULLAS. MILLON. Bei 60 bis 65° entgeht eine kleine Menge der Zersetzung, die durch Erhitzen des Wasserbades auf 100° völlig zerstört wird. STAS. Bei dieser Zersetzung entstehen etwas Stickgas, SERULLAS, MILLON, Jod, eine Lösung von Jod in Jodammonium und jodsaures Ammoniak. STAS. SERULLAS. MILLON. Die Lösung ist nach SERULLAS und MILLON neutral, nach GLADSTONE's früherer Angabe durch Jodsäure und Jodwasserstoffsäure (!) sauer, nach seiner späteren werden Wasser oder absoluter Weingeist beim Waschen von Jodstickstoff (nach (1) oder (2) dargestellt) stets aufs Neue alkalisch und halten auf 1 Atom Stickstoff weniger als 1 Atom Jod. — 3. Wässriges Wasserstoffhyperoxyd zerlegt den Jodstickstoff unter stürmischer Entwicklung von Sauerstoff und wenig Stickstoff zu einer gelbbraunen Lösung, welche freies Jod, Jodwasserstoff, Jodammonium und eine Spur Jodsäure hält. SCHÖNBEIN (*J. pr. Chem.* 84, 401).

4. Schwefelwasserstoffwasser zersetzt den Jodstickstoff fast augenblicklich ohne Gasentwicklung, unter Ausscheidung von Schwefel, zu einer Lösung von Jodammonium, SERULLAS, und freier Jodwasserstoffsäure. BINEAU. GLADSTONE. Die Hälfte des Jods wird zu Jodammonium, die andere Hälfte zu freier Jodwasserstoffsäure, daneben entsteht etwas freie Schwefelsäure. BINEAU. $HNJ^2 + 2H^2S = H^4N.J + HJ + 2S$. Die Lösung des nach (2) dargestellten Jodstickstoffs hält auf 1 At. Ammoniak 2,04 At. Jod, GLADSTONE; sie hält auf 1 At. Ammoniak 2,98 bis 3,16 At. Jod ($NJ^3 + 3H^2S = H^4N.J + 2HJ + 3S$), aber nach (1) dargestellter Jodstickstoff liefert mit Schwefelwasserstoff eine Lösung mit 1 At. Ammoniak auf 1,92 At. Jod. STAHLSCHMIDT. — 5. Schweflige Säure zersetzt bei Gegenwart von Wasser ohne Gasentwicklung in Ammoniak, Jodwasserstoff und Schwefelsäure. GLADSTONE. Dabei werden auf 1 At. Ammoniak 2,03 At. Jodwasserstoff und 1,96 At. Schwefelsäure gebildet, also ist die Zersetzung $HNJ^2 + 2SO^2 + 4H^2O = H^3N + 2HJ + 2SO^3$. GLADSTONE. Das im Jodstickstoff vorhandene Jod braucht die doppelte Menge schweflige Säure wie freies Jod, die Hälfte des Jods wird zu Jodammonium, also $HNJ^2 + 4H = H^4N.J + HJ$. BINEAU. — 6. Chlor zerstört den Jodstickstoff langsam, Bromwasser sogleich. GLADSTONE. — 7. Salzsäure löst ohne Gasentwicklung zu einer neutralen, MILLON, zu einer rothen Flüssigkeit, GLADSTONE, welche Salmiak und Einfach-Chlorjod, aber weder Jodwasserstoff, noch freies Jod enthält. GLADSTONE. BUNSEN. $NHJ^2 + 3HCl = H^4N.Cl + 2JCl$. GLADSTONE. Der nach (1) dargestellte Jodstickstoff bildet auf 2 At. Ammoniak 3 At. Chlorjod ($H^3N,NJ^3 + 4HCl = 2H^4N.Cl + 3JCl$), der nach (3) bereitete auf 5 Ammoniak 12 Chlorjod. $H^3N,4NJ^3 + 17HCl = 5H^4N.Cl + 12JCl$. BUNSEN. STAHLSCHMIDT erhielt bei nach (1) dargestelltem Jodstickstoff 1,029 At. Ammoniak auf 2 At. Chlorjod, bei nach (2) dargestelltem auf 1,03 At. Ammoniak 3 At. Chlorjod, letzterer ist also NJ^3. $NJ^3 + 4HCl = H^4N.Cl + 3JCl$. — Aus der salzs. Lösung fällen ätzendes oder kohlens. Kali wieder Jodstickstoff, dieser läßt sich wiederholt in Salzsäure lösen und durch Kali fällen. SERULLAS. Doch nimmt der Niederschlag bei jeder Fällung ab, weil sich Stickgas entwickelt und Jod abscheidet. MILLON. — 8. Wässrige arsenige Säure löst den Jodstickstoff langsam ohne Gasentwicklung zu Ammoniak und Jodwasserstoffsäure. $HNJ^2 + 2H^2O + As^2O^3 = H^4N.J + HJ + As^2O^5$. Gefunden auf 1 At. verbrauchter arseniger Säure 2,08 At. erzeugter Jodverbindungen. BINEAU. — 9. Wässriges Kali oder Kalkmilch, zu dem unter Wasser befindlichen Jodstickstoff allmählich gefügt, lösen ihn unter Bildung von Ammoniak zu jods. Kali [und Jodkalium ?], dabei entwickelt sich nur eine Spur Stickstoff, mehr bei raschem Zusatz von conc. Kali. SERULLAS. Vielleicht $3HNJ^2 +$

$6K.O.H = 2K.O.JO^2 + 4KJ + 3H^3N$. — 10. Zink löst sich in Berührung mit Wasser und Jodstickstoff langsam zu Jodzink und Zinkoxydammoniak, und zwar lösen 2 At. im Jodstickstoff enthaltenes Jod 2 At. Zink. BINEAU. $HNJ^2 + 2Zn + H^2O = H^3N + ZnO + ZnJ^2$. Zersetzung durch Jodmethyl siehe STAHLSCHMIDT (*Pogg.* 119, 421), durch Aethylamin GILM (*Wien. Akad. Ber.* 30, 126; *J. B.* 1858, 340).

B. *Jodammonium.* $H^4N.J$. — Jodwasserstoffsäure verdichtet das gleiche Maß Ammoniakgas. Bildung aus Jod und Ammoniakwasser I, 2, 289 u. 495. — Man neutralisirt ätzendes oder kohlens. Ammoniak mit wässriger Jodwasserstoffsäure oder fällt Eisenjodür durch kohlensaures Ammoniak. JACOBSEN (*N. Jahrb. Pharm.* 20, 91; *Chem. Centr.* 1864, 192; *J. B.* 1863, 173) löst gleiche Aequivalente Jodkalium und schwefels. Ammoniak, jedes für sich, in kochendem Wasser, mischt, fügt nach dem Erkalten 15 Proc. vom angewandten Wasser an Weingeist zu, läßt stehen, entfernt das auskrystallisirte schwefels. Kali und gewinnt das vollständig in Lösung gebliebene Jodammonium durch Abdampfen bis zur Krystallisation, wobei etwas weingeistiges Ammoniak zugesetzt wird. Aus der eingedampften Mutterlauge und dem auskrystallisirten schwefels. Kali nimmt weingeisthaltiges Wasser den Rest des Jodammoniums auf. — Farblose Würfel des tesseralen Systems ($\infty O \infty$ in Combination mit O), welche bei abgehaltener Luft unzersetzt verdampfen, bei Luftzutritt ein gelbes Sublimat liefern. Spec. Gew. 2,498. BÖDECKER. Dampfdichte bei 440° = 2,59, bei 860° = 2,78, also Verdichtung auf 4 Volumina. DEVILLE u. TROOST (Rechn. 2,503). Vergl. beim Chlorammonium. — Verschluckt bei gewöhnlicher Temperatur den Dampf der wasserfreien Schwefelsäure, unter Zersetzung und Entwicklung von schwefliger Säure eine rothgelbe Masse bildend. H. ROSE. Verdampft im Salzsäuregase unzersetzt, erst bei 360 bis 440° wird etwas Salmiak gebildet. HAUTEFEUILLE (*Bull. soc. chim.* [2] 7, 200; *J. B.* 1867, 174). Auch durch Erhitzen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure von 2,00 spec. Gew. auf 280° wird Jodammonium nicht merklich zersetzt. BERTHELOT (*Bull. soc. chim.* [2] 9, 179). — Sehr zerfließlich, leicht löslich in Wasser und Weingeist. Die Lösung färbt sich an der Luft gelb, sie löst Jod und wird beim Sättigen mit Jod zur dunkelbraunen, fast undurchsichtigen Flüssigkeit.

C. *Jodammoniak.* — a. $3H^3N,2J$. — Durch Einführen von Jod in trocknes Ammoniakgas, wobei 100 Th. Jod in vier Stunden 19,47 bis 20,5 Th. Ammoniak aufnehmen. BINEAU. 100 Th. Jod nehmen bei 10° 8,3 Th., bei 0° 9 Th., bei —18° 9,4 Th. Ammoniak auf, bei 0° und darüber, nicht bei —18° entwickelt sich etwas Stickstoff, MILLON, nicht über 2 bis 3 Proc. vom aufgenommenen Ammoniak betragend. BINEAU. Auch durch Erwärmen von Jod mit kohlens. Ammoniak, unter Entwicklung von Wasser und Kohlensäure. COLIN. BINEAU. — Schwarzbraune, sehr zähe, metallglänzende Flüssigkeit, GAY-LUSSAC, bei viel Ammoniak dünnflüssig wie Wasser. LANDGREBE (*Schw.* 52, 100). Entwickelt nach GAY-LUSSAC beim Erhitzen einen Theil ihres Ammoniaks und verdampft dann unzersetzt mit violetter Farbe, nach BINEAU geht neben Vitriolöl das Ammoniak fort, so daß nur Jod mit einer Spur Jodammonium bleibt. — Wasser (auch feuchte Luft, BINEAU) zersetzt das Jodammoniak in wässriges Jodammonium und niederfallenden Jodstickstoff. GAY-LUSSAC. Salzsäuregas liefert Stickgas, Salmiak, Jodammonium und freies Jod. MILLON (*Ann. Chim. Phys.* 69, 88). Beim Schütteln mit Quecksilber entstehen weiße Krystalle und eine schwach gelbe Flüssigkeit, welche unter Ammoniakverlust fest und beim Einführen in Ammoniakgas wieder flüssig wird, Wasser fällt aus ihr rothes Jodquecksilber. BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* 67, 228; [3] 15, 80).

			BINEAU.	
3 H^3N	51	16,72	16,3	16,8
2 J	254	83,28	83,7	83,2
$3H^3N,2J$	305	100,00	100,0	100,0

b. H^3N,J^2. *Jodammoniumjodid*, $H^3NJ.J$, nach GUTHRIE. — Trägt man in die gesättigte Lösung von salpeters. oder kohlens. Ammoniak 1/3 Aeq. Kalihydrat und hierauf nicht überschüssiges Jod, so scheidet sich aus der farblos bleibenden Salzlösung Jodammoniumjodid als braunschwarze Flüssigkeit. Anscheinend dieselbe Verbindung wird durch Vermischen von gesättigtem wässrigen Zweifach-Jodkalium mit einer Mischung von Kalilauge und salpeters. Ammoniak erhalten. — Zersetzt sich beim Erhitzen in Jod und eine jodhaltige unzersetzt destillirbare Flüssigkeit, vielleicht Jodammoniak a. Zerfällt an trockner Luft in Jod und Ammoniak. Entwickelt mit Wasser Stickstoff, scheidet Jodstickstoff ab und bildet eine rothbraune Lösung, die Jod, Jodwasserstoff und Jodammonium hält. $2(H^3N,J^2) = NHJ^2 + H^4N.J + HJ$. Das Jod ist durch Zersetzung des Jodstickstoffs entstanden. Kaustische Alkalien wirken wie Wasser, auch Salzsäure und Schwefelsäure zersetzen rasch, erstere nach der Gleichung: $H^3N,J^2 + HCl = H^4N.Cl + 2J$. Durch Schütteln mit Quecksilber werden Quecksilberjodid und Ammoniak gebildet. — Löst sich in wässrigem Jodkalium, in Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff und schwieriger in Chloroform. GUTHRIE (*Chem. Soc. J.* [2] 1, 239; *Chem. Centr.* 1864, 36; *J. B.* 1863, 173).

			GUTHRIE.	
N	14	5,17	4,88	5,43
3 H	3	1,11		
2 J	254	93,72	93,47	93,04
H^3N,J^2	271	100,00		

Bei fractionirtem Lösen in Chloroform zeigt der ungelöste Rest diese Zusammensetzung nahezu unverändert. GUTHRIE.

Ueber *unterjodigsaures Ammoniumoxyd* s. I, 2, 289 u. 495.

D. *Jodsaures Ammoniumoxyd.* — Als schwer lösliches Krystallpulver durch Neutralisiren von wässriger Jodsäure oder Dreifach-Chlorjod mit ätzendem oder kohlens. Ammoniak; durch langsames Verdunsten in farblosen, stark glänzenden Würfeln zu erhalten. — In kleiner Menge aus Jodwasser und Ammoniak (I, 2, 289 u. 495). Tetragonal. In den Combinationen herrscht 0P und das Deuteroprisma ∞P∞ vor, weshalb die Krystalle früher für tesseral gehalten sind. Außerdem erscheinen untergeordnet P, 2P, ∞P, P∞, 2P∞. — 0P : P = 124°54'; 0P : 2P = 109°14'; 0P : P∞ = 134°37'; P : P (Polkanten) = 109°7'. MARIGNAC (*Ann. min.* [5] 9, 1). Die Krystalle, nicht ihre wässrige Lösung, wirken auf das polarisirte Licht. MARBACH (*J. B.* 1855, 145). — Sie verlieren beim Erwärmen nicht an Gewicht, zersetzen sich bei 150° mit Zischen, unter Entwicklung von Jod, Wasserdampf und von gleichen Maßen Sauerstoff und Stickstoff. RAMMELSBERG. $NH^4.O.JO^2 = 2H^2O + J + N + O$. Verpufft heftig auf glühenden Kohlen, VAUQUELIN, wird durch conc. Salzsäure in Wasser, Chlor und die Verbindung von Salmiak mit Dreifach-Chlorjod zersetzt. FILHOL. Löst sich in 38,5 Th. Wasser von 15°, in 6,9 Th. kochendem. RAMMELSBERG (*Pogg.* 44, 555; *Berzel. J. B.* 19, 238).

	Krystalle.		RAMMELSBERG.	MARIGNAC.
2 H^3N	34	8,81		
J^2O^5	334	86,53	85,99	85,66
H^2O	18	4,66		
$H^4N.O.JO^2$	386	100,00		

E. *Ueberjods. Ammoniumoxyd.* — a. *Metahyperjodsaures.* $H^4N.O.JO^3$. — Krystallischer Niederschlag, welcher sich aus wässriger, zur Hälfte mit Ammoniak neutralisirter Ueberjodsäure scheidet, durch Auflösen in viel heißem Wasser und Verdunsten in weißen, seltener durchsichtigen Krystallen zu erhalten. Tetragonal. Combinationen von P und der Deuteropyramide P∞. — P : P = 100°4' und 130°34'; P∞ : P∞ = 107°18' und *113°54'; P : P∞ = 140°2'. Ziemlich gut spaltbar parallel 0P, weniger gut parallel P. RAMMELSBERG

u. Groth (*Pogg.* 134, 380). Reagirt sauer. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Detonation in Jod. Stickgas, Sauerstoff, Ammoniak und Wasser. Löst sich schwer in Wasser. Rammelsberg (*Pogg.* 134, 379).

b. *Dimesohyperjodsaures?* $(H^4N)^4.O^4.J^2O^5,3H^2O$. Vergl. I, 2, 304. — Wird aus der Lösung der Säure in viel überschüssigem Ammoniak in farblosen Krystallen erhalten, welche bei 100° das Wasser, zugleich auch etwas Ammoniak verlieren und bei 170° wie a verpuffen. Hexagonal, und zwar rhomboedrisch-hemiedrisch. Combinationen von R, —½R, —2R, ∞P2, 0R. — R : R (Mittelkante) = 80°20′; —½R : —½R (Mittelkante) = 107°22′; —2R : —2R (Mittelkante) = 66°24′; 0R : R = 118°4′; —½R : 0R = 136°50′; —2R : 0R = 104°56′; R : —½R (Polkante) = *130°10′; R : —2R (Polkante) = 123°12′; R : —½R (Mittelkante) = 105°6′; —½R : —2R (Mittelkante) = 118°14′. Groth beobachtete sehr untergeordnet ein Rhomboeder dritter Ordnung. Rammelsberg (*Pogg.* 134, 382).

	a.		Rammelsberg.
H^4N	18	8,61	8,22
J	127	60,77	59,10
4 O	64	30,62	
$H^4N.O.JO^3$	209	100,00	

	b.		Rammelsberg.
4 H^4N	72	13,74	13,43
2 J	254	48,48	48,54
9 O	144	27,48	
3 H^2O	54	10,30	
$(H^4N)^4.O^4.J^2O^5,3H^2O$	524	100,00	

K. Ihre (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 316) erwähnt noch das wasserhaltige Salz $H^4N.O.JO^3,3H^2O$. In sauren Krystallen aus Ueberjodsäure und Ammoniak erhalten, fand Langlois (*Ann. Chim. Phys.* [3] 34, 257; *Ann. Pharm.* 83, 153) 6,60 H^3N, 53,33 Proc. Jod, der Formel $H^4N.O.JO^3,2H^2O$ entsprechend (Rechn. 6,94 Proc. H^3N, 52,58 J).

F. *Nitrojodsäure?* — Bereits von Millon bemerkt. — Wird durch Einwirkung von Salpetersäurehydrat oder von Salpeterschwefelsäure auf Jod nach I, 2, 290 (Unterjodsäure) als voluminöses gelbes Pulver erhalten, aber läßt sich nicht ohne Zersetzung trocknen, da es sowohl unter der Glocke neben Kalk, wie im trocknen Luftstrom oder Kohlensäurestrom Stickoxyd entwickelt und dabei Unterjodsäure oder ein Gemenge dieser Säure mit Jodsäure zurückläßt. — Die Nitrojodsäure zersetzt sich an der Luft in Jod, Jodsäure und Salpetersäure, sie wird durch Wasser, wässrige Säuren oder Alkalien zersetzt, löst sich in Salzsäure unter Chlorentwicklung zu Chlorjod und verpufft mit Weingeist, Aether oder Essigäther unter Feuererscheinung. Sie löst sich langsam in Vitriolöl und scheidet sich aus dieser Lösung beim Stehen und Reiben, oder bei Zusatz von rauchender Salpetersäure wieder aus. Diese Lösung entwickelt beim Kochen viel Stickoxydgas, auch dann, wenn anhängende Salpetersäure durch Waschen mit Vitriolöl entfernt war. Kämmerer (*J. pr. Chem.* 83, 65; *J. B.* 1861, 134). Nach Kämmerer $J^2O^4(NO)^2$ [also vielleicht NO.O.JO?].

G. *Jodschwefelsaures Ammoniumoxyd.* $(H^4N)^2.O^2.SO.J^2$. — Die Jodschwefelsäure wird durch Einwirken von Jod auf wässrige schweflige Säure bei Anwendung kleiner Mengen Jod und Vermeidung von Wärme gewonnen, ihr Natronsalz beim Auflösen von Jod in wässrigem unterschwefligs. Natron. — Das Ammoniaksalz, durch Sättigen von wässriger Jodschwefelsäure mit kohlens. Ammoniak erhalten, krystallisirt in sechsseitigen Säulen, welche am Lichte gelb und roth werden und sich sehr leicht in Wasser lösen. S. Zinno (*N. Rep. Pharm.* 20, 449; *Chem. Centr.* 1871, 579).

Stickstoff und Brom.

A. *Bromstickstoff?* — Tropft man zu Chlorstickstoff, der sich unter einer dünnen Schicht Wasser befindet, wässriges Bromkalium, so werden Chlorkalium und Bromstickstoff gebildet, wobei die gelbe Farbe des Chlorstickstoffs in dunkelroth übergeht. — Schweres, schwarzrothes, sehr flüchtiges Oel, dessen Dampf widrig riecht und die Augen reizt. — Phosphor und Arsen bewirken heftige Verpuffung, wässriges Ammoniak zersetzt unter Bildung weißer Nebel. Zersetzt sich unter Wasser aufbewahrt in Stickgas, Brom und Bromammonium. Millon (*Ann. Chim. Phys.* 69, 7[illegible] *Berzel. J. B.* 19, 210).

B. *Bromsalpetrige Säure.* NO.Br. — Beim Destilliren von Bromkalium mit conc. Salpetersäure entweichen Ströme rothbrauner Gase, durch deren Abkühlung Flüssigkeiten erhalten werden, die sich mit Wasser entfärben; vielleicht ein Gemenge dieser und der folgenden Verbindungen. — Man leitet Stickoxydgas zu erkältetem Brom, wo dasselbe um so rascher, je niedriger die Temperatur ist und zwischen —7 und —15° zu 1 At. von 1 At. Brom verschluckt wird. — Schwarzbraune Flüssigkeit, welche bei —2° zu sieden beginnt; der entwickelte Dampf ist ein Gemenge von Stickoxydgas und bromsalpetriger Säure, aus dem sich letztere in der Kälte verdichtet; ist die Temperatur bis auf 20° gestiegen, so hält der Rückstand 81,1 Proc. Br, dem Gehalt der Bromuntersalpetersäure an Brom nahezu entsprechend, bei weiterem Erhitzen wird auch diese zersetzt. S. unten. $4NO.Br = 2NO^2 + N^2O^2Br^4$. — Sinkt in kaltem Wasser unverändert unter, bei 14° bilden sich Blasen von Stickoxydgas, welche sich beim Berühren mit einem scharfkantigen Glasstabe stürmisch entwickeln. Dabei werden zunächst Bromwasserstoff und salpetrige Säure, weiter Salpetersäure und Stickoxyd gebildet. $NO.Br + H^2O = HBr + H.O.NO$. — Der Dampf der bromsalpetrigen Säure wird von unächtem Blattgold und von Quecksilber unter Bildung von Brommetall und einem der angewandten Säure gleichem Volum Stickoxydgas absorbirt. LANDOLT. Bildet mit Kalilauge Bromkalium und salpetrigs. Kali, mit Quecksilberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur salpetrige Säure und Bromquecksilber und verhält sich gegen Anilin wie Salpetrigsäureanhydrid. DE KONINCK (*Deutsche Ges. Ber.* 2, 122).

			LANDOLT.
NO	30	27,27	
Br	80	72,72	72,96 bis 73,41
NO.Br	110	100,00	

C. *Bromuntersalpetersäure.* $N^2O^2Br^4$. — Erwärmt man bromsalpetrige Säure allmählich bis auf 27°, so läßt der Rückstand zwischen 30 und 50° hauptsächlich Bromuntersalpetersäure, oder doch eine Flüssigkeit übergehen, deren Bromgehalt, 82,64 bis 83,64 Proc., dem der Bromuntersalpetersäure nahezu entspricht (Rechn. = 84,21 Proc. Br). Sie ist schwarzbraun, dem Brom ähnlich, beginnt bei 46° zu sieden, aber zerfällt dabei theilweis unter Bildung von Bromsalpetersäure. Sie verschluckt bei Gegenwart von Wasser Sauerstoff unter Bildung von 2 At. Bromwasserstoff auf 1 At. Salpetersäure, sinkt in Wasser unter und verschwindet darin rasch zu Bromwasserstoff und den Zersetzungsproducten der Untersalpetersäure. LANDOLT. Einwirkung des Broms auf Untersalpetersäure I, 2, 466.

D. *Bromsalpetersäure.* $NO.Br^3$. — Eine Bromsalpetersäure, NO^2Br, wird durch Einwirkung von Untersalpetersäure auf chroms. Bromkalium erhalten. J. HEINTZE (*J. pr. Chem.* [2] 4, 58). — 1. Man leitet Stickoxydgas in erkältetes Brom, bis eine Probe der Flüssigkeit sich beim Schütteln mit Wasser entfärbt. — 2. Aus dem beim Destilliren von bromsalpetriger Säure (oder Bromuntersalpetersäure) zuletzt, gegen 40 bis 55°, übergehenden Antheil verdichtet sich in einer nicht abgekühlten Vorlage Bromsalpetersäure, während die zugleich übergehende flüchtigere Bromuntersalpetersäure entweicht. — Braune, dem Brom ähnliche Flüssigkeit von 2,628 spec. Gew. bei 22°,6. Läßt sich bei raschem Erhitzen fast unverändert destilliren, bei langsamerem entweichen zu Anfang stickoxydreichere Producte, während Brom bleibt. — Entfärbt sich rasch beim Schütteln mit Wasser, dabei auf 3 At. Bromwasserstoff 1 At. Salpetersäure bildend. $NO.Br^3 + 2H^2O = H.O.NO^2 +$

3HBr. — Zersetzt sich in Berührung mit Silber- oder Quecksilberoxyd heftig, unter Bildung von Brommetall, Untersalpetersäure und Sauerstoff. Entzündet in den Dampf gestreutes Antimonnatrium. Mischt sich mit Aether und zersetzt sich nur langsam mit absolutem Weingeist. LANDOLT (*Ann. Pharm.* 116, 177; *J. B.* 1860, 102).

			LANDOLT.
NO	30	11,11	
3 Br	240	88,89	88,05 bis 88,75
$NO.Br^3$	270	100,00	

E. *Bromammonium.* $H^4N.Br$. — Ammoniak und Bromwasserstoffgas verdichten sich zu gleichen Maßen. Bildung aus Brom und Ammoniakwasser I, 2, 326 und 495. — Man neutralisirt wässrige Bromwasserstoffsäure mit Ammoniak und dampft ab. — Lange farblose Säulen von scharf salzigem Geschmack, in der Wärme ohne Schmelzung verdampfend. Spec. Gew. 2,379 bei 3°,9, H. SCHRÖDER, 2,266. BÖDECKER. Dampfdichte bei 440° = 1,67, bei 860° = 1,71, also Verdichtung auf 4 Maß (wie beim Chlorammonium; Rechn. = 1,69). H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. TROOST (*Compt. rend.* 56, 891; *J. B.* 1863, 37). — Wird an der Luft etwas gelb und Lackmus röthend. BALARD. Löst sich leicht in Wasser, sehr wenig in Weingeist.

Ueber *unterbromigsaures Ammoniumoxyd* s. I, 2, 326. Gießt man zu 10-proc. auf 0° abgekühltem Ammoniakwasser unter heftigem Rühren kaltes Brom, so bildet sich ohne Gasentwicklung die Verbindung $H^2N.HBr$. MAUMENÉ (*Compt. rend.* 70, 147; *Chem. Centr.* 1870, 199). Oder $H^4N.O.Br$ und $H^4N.Br$? KR.

F. *Bromsaures Ammoniumoxyd.* — Aus Ammoniak und wässriger Bromsäure oder aus broms. Baryt und kohlens. Ammoniak. Farblose Nadeln und Körner von sehr stechendem und kühlendem Geschmack. LÖWIG. Verpufft heftig, nicht allein bei gelindem Erwärmen, sondern auch bei gewöhnlicher Temperatur in kurzer Zeit, so daß es sich im festen Zustande nicht aufbewahren läßt; die Zersetzungsproducte sind Wasser, Brom, Stickgas und Sauerstoff. RAMMELSBERG (*Pogg.* 52, 85).

Stickstoff und Chlor.

A. *Chlorstickstoff.* — Die Zusammensetzung dieses verpuffenden Oels ist nicht mit Sicherheit ermittelt. Da es sich mit wässrigem Jodkalium in Jodstickstoff und mit Bromkalium in Bromstickstoff und Chlorkalium zersetzt, so ist eine analoge Zusammensetzung der drei Verbindungen zu vermuthen. — *Bildung.* 1. Beim Einwirken von Chlor auf wässrige Ammoniaksalze starker Säuren, wie phosphors., schwefels., salpeters., oxalsaures Ammoniak oder Chlorammonium. Hierbei entsteht freie Salzsäure, ein Theil des Chlors vereinigt sich mit dem Stickstoff zu Chlorstickstoff, während beim Einwirken von Chlor auf in Wasser gelöstes freies oder an schwache Säuren gebundenes Ammoniak unter höchstens vorübergehender Bildung von Chlorstickstoff Stickgas frei wird. — Die Bildung erfolgt ohne merkliche Wärmeentwicklung, schneller bei 32° oder darüber, als bei gewöhnlicher Temperatur, und gar nicht unter 0°. Sie wird durch Gehalt der Lösung an Schwefelammonium, durch Schwefelpulver oder Kohlenpulver gehindert, auch wenn das Chlor mit 1/5 Maß Luft oder Kohlensäure oder mit 1 Maß Wasserstoff gemengt ist. PORRET, WILSON u. KIRK. — 2. Wässrige unterchlorige Säure bildet mit freiem Ammoniak und mit wässrigen Ammoniaksalzen Chlorstickstoff. BALARD. — 3. Bei der Elektrolyse von conc. wässrigem Salmiak scheiden sich am positiven Pol Tropfen von Chlorstickstoff ab. BÖTTGER. KOLBE (*J. pr. Chem.* 41, 137; *J. B.* 1847 u. 1848, 329).

Zur Darstellung füllt BERZELIUS eine Glocke mit Salmiaklösung, stülpt sie in eine mit Salmiaklösung gefüllte Schale um und leitet Chlor ein.

Oder man füllt eine Flasche über warmem Wasser mit Chlor und stülpt sie in eine Schale mit Salmiaklösung von 32° Temp. PORRET, WILSON u. KIRK. Das Oel sättigt zuerst das Chlorgas mit seinem Dampfe, bildet dann an den Wandungen und auf der Lösung eine Haut und sinkt hierauf in Tropfen unter. Es ist durch einen anhaltenden Strom von lauem Wasser zu waschen. — BALARD hängt ein Stück Salmiak in wässriger unterchloriger Säure auf, wo unter Entwicklung von Chlor- und Stickgas die Oeltropfen niederfallen. — Darstellung und Handhabung erfordern die größte Vorsicht, namentlich müssen die Gefäße fettfrei sein. Da trotzdem auch ohne bekannte Ursache Verpuffung erfolgen kann, so ist es besser, die Oeltropfen in Bleischälchen, als in Glas aufzufangen, da das Blei wohl zerdrückt, doch nicht umhergeschleudert wird. Verhältnißmäßig gefahrlos zeigt man nach GORUP-BESANEZ (*Lehrbuch*, 2. Aufl., Braunschweig 1866, 1, 219) die Verpuffung des Chlorstickstoffs, in dem man ihn durch Elektrolyse einer Salmiaklösung bereitet, die in einem mit Blase verbundenen Cylinder befindlich und mit einer dünnen Schicht Terpentinöl bedeckt ist. Die sich bildenden Oeltröpfchen steigen in die Höhe und verpuffen gefahrlos in Berührung mit dem Terpentinöl.

Eigenschaften. Wachsgelbes dünnes Oel von 1,653 spec. Gew., welches bei —40° nicht gefriert. H. DAVY. Verdunstet an der Luft sehr rasch und läßt sich noch unter 71° destilliren. Scheint die Elektricität nicht zu leiten. PORRET, WILSON u. KIRK. — Riecht eigenthümlich durchdringend, die Augen schmerzhaft, die Athmungsorgane weniger als Chlor angreifend.

Zusammensetzung nach H. DAVY NCl^4, nach PORRET, WILSON u. KIRK $NHCl^3$, nach MILLON NH^2Cl, nach BINEAU NCl^3, nach GLADSTONE N^2HCl^5.

Zersetzungen. 1. Mehrere Umstände bringen den Chlorstickstoff zum Verpuffen mit Lichtentwicklung, sehr heftigem Knall und unter Zerschmetterung der Gefäße. So wirken Temperaturerhöhung bis zu wenigstens 93°, Berührung mit Phosphor, ebenso nach SERULLAS mit Selen oder Arsen als Pulver. Etwas weniger heftig wirken Phosphorcalcium, in Schwefelkohlenstoff gelöster Phosphor, Phosphorwasserstoffgas, welches dabei verschwindet; Wasserstoffschwefel, Salpetergas, conc. wässriges Ammoniak. Die Pflaster und Seifen einiger Metalle, einige flüchtige und fette Oele, einige Harze bewirken rasche Verpuffung, während andere zu diesen Klassen gehörige Körper allmählich, noch andere, wie viele Harze, Fette, Weingeist, Aether, Zucker, Eiweiß und Benzoesäure nicht zersetzen. PORRET, WILSON u. KIRK. — Kalihydrat bewirkt bei Gegenwart von Wasser durch Wärmeentwicklung die Verpuffung. PORRET. Cyankalium bewirkt sie im festen Zustande oder in concentrirter Lösung. MILLON.

2. Andere Stoffe bewirken eine allmähliche Zersetzung, die meist von Entwicklung von Stickgas, zuweilen auch von Chlorgas unter Aufbrausen begleitet ist. Unter kaltem Wasser verschwindet der Chlorstickstoff in 24 Stunden unter Entwicklung von Stickgas und Chlor, Bildung von Salzsäure und Salpetersäure [salpetriger Säure? (*Berzel. J. B.* 19, 213)]. H. DAVY. SERULLAS. — Schwefelwasserstoffwasser scheidet unter schwacher Stickgasentwicklung Schwefel ab und bildet eine schwach saure Salmiaklösung. SERULLAS. Dabei werden auf 1 Atom Ammoniak 3 bis 3,45 Atome Salzsäure gebildet, ein Theil des Stickstoffs entweicht als Gas. BINEAU. Man erhält auf 1 Atom Ammoniak 2,31, 2,58 und 3,08 Atome Chlor, also meist weniger als 3 At., trotzdem ein Theil des Stickstoffs als Gas fortgeht. GLADSTONE. Conc. Salzsäure bildet allmählich Salmiak unter Entwicklung von mehr Chlor als das Oel wiegt, 1 Gran engl. entwickelt höchstens 3,9 C.-Zoll Chlorgas, ein Theil des Chlors bleibt in der Salzsäure gelöst. H. DAVY. — Wässrige schweflige Säure entwickelt Stickgas und bildet Ammoniak und Salzsäure. GLADSTONE. Auf 1 At. Ammoniak 2,56 bis 2,60 At. Salzsäure, dabei entstehen 4,89 und 5,47 At. Schwefelsäure. Also ist der Chlorstickstoff vielleicht N^2HCl^5 und $5SO^2 + 5H^2O + N^2HCl^5$ bilden $5SO^3 + 2H^3N + 5HCl$. GLADSTONE. Unter verdünnter Schwefelsäure verschwindet das Oel mit Entwicklung von Stickgas und Sauerstoff, unter conc. Salpetersäure mit Entwicklung von Stickgas. Wässrige arsenige Säure bildet Ammoniak, SERULLAS, Salzsäure und Stickgas; der in den Producten enthaltene

Wasserstoff ist der zur Zersetzung verbrauchten arsenigen Säure proportional. BINEAU. $2NCl^3 + 6H^2O + 3As^2O^3 = 2H^3N + 6HCl + 3As^2O^5$. Verdünntes Ammoniak entwickelt Stickgas und bildet Salpetersäure. H. DAVY. Verdünntes Kali bildet Stickgas, Chlorkalium und Salpeter. Entsprechend wirken Blei-, Kobalt-, Kupfer- und Silberoxyd. SERULLAS. Kupfer oder Quecksilber, unter Wasser mit Chlorstickstoff in Berührung, bilden unter Stickgasentwicklung Chlormetall. DULONG. H. DAVY. Läßt man in einer mit Quecksilber gefüllten Röhre Chlorstickstoff aufsteigen, so bewirken 2 Gran desselben eine Explosion, kleinere Mengen zerfallen ruhig unter Bildung von Quecksilberchlorid und -Chlorür und in 9 Proc. vom Oel an Stickstoff. H. DAVY. Dabei tritt keine freie Säure und kaum eine Spur Ammoniak auf, auf 10,7 Th. Stickstoff werden 89,3 Th. Chlor im Quecksilberchlorür erhalten. BINEAU. Also auf 1 At. N 3,29 Cl. Wässriges salpeters. Silber entwickelt auf 1 Maß Stickstoff zuweilen nahe an 2 Maß Chlor, unter Bildung von Chlorsilber und Salpetersäure. SERULLAS. Arsenwasserstoff scheidet Arsen ab, PORRET, WILSON u. KIRK, wässriges Brom- oder Jodkalium bilden Brom- und Jodstickstoff. MILLON. Vergl. I, 2, 554. Eine mäßig conc. Lösung von Cyankalium bildet Chlorkalium und entwickelt ein weiße Nebel erzeugendes Gas, welches angenäherten Phosphor entzündet; auch bewirkt in die Oberfläche der Flüssigkeit gebrachter Phosphor in Berührung mit den zerplatzenden Gasblasen heftige Explosion. Verdünntes Cyankalium entwickelt nur Stickgas. MILLON.

Kalk, kohlensaurer Kalk, Mennige, die Seifen der alkalischen Erden bewirken schwaches Aufbrausen, andere Seifen, in Aether gelöster Phosphor und weingeistiges Fichtenharz und Gummilack bewirken starkes Brausen. PORRET. WILSON u. KIRK.

Ohne zersetzende Wirkung auf Chlorstickstoff sind Schwefel, welcher sich ruhig auflöst, SERULLAS, Schwefelkohlenstoff, welcher auch die Verpuffung durch Phosphor und fettes Oel hindert und verlangsamt. PORRET, WILSON u. KICK. Dieses Gemisch von Chlorstickstoff und Schwefelkohlenstoff zersetzt sich unter Wasser langsam in Stickgas, Ammoniak, Salzsäure und Schwefelsäure. SERULLAS. Ohne zersetzende Wirkung sind ferner verdünnte Mineralsäuren, Blutlaugensalz, Zinn, Zink, Grauspießglanzerz, Zinnober, Kohle und manche organische Verbindungen, s. oben. Auch läßt sich der Chlorstickstoff in Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, in Elaylgas und in atmosphärischer Luft anscheinend ohne Zersetzung verdampfen. PORRET, WILSON u. KIRK. — Er löst sich in Phosphorchlorür und in Chlorschwefel. H. DAVY.

B. *Chlorsalpetrige Säure, Nitroxylchlorür.* NO.Cl. — *Bildung.* 1. 2 Maß Stickoxyd vereinigen sich mit 1 Maß Chlor zu einer gasförmigen Verbindung, welche sich bei —15 bis 20° zu einem Gemenge von chlorsalpetriger Säure und Chloruntersalpetersäure verdichtet. GAY-LUSSAC. — 2. Aus Untersalpetersäure und Salzsäure oder Phosphorchlorid (I, 2, 396); aus salpetriger Säure (I, 2, 457) oder Untersalpetersäure und Phosphorchlorür. — 3. Aus salpeters. Kali und Phosphorchlorid (I, 2, 398). — 4. Bildet einen Bestandtheil des Königswassers, bei dessen Erhitzen die Säure übergeht. S. I, 2, 564.

Salzsäuregas, welches man bei —22° durch Untersalpetersäure leitet, wird unter feurig gelbrother Färbung aufgenommen, wobei gegen Ende etwas Chlor entweicht. Die entstandene Flüssigkeit geräth außerhalb der Kältemischung sogleich ins Kochen, läßt etwas Chlor entweichen und bei —10° chlorsalpetrige Säure, bei +10 bis 12° Chlorsalpetersäure übergehen, es bleiben Salpetersäure mit etwas Untersalpetersäure zurück. MÜLLER. — NAQUET (*Bull. soc. chim.* 9. März 1860; *J. B.* 1860, 102) läßt gleiche Atome salpeters. Kali und Phosphorchlorid in der Kälte auf einander wirken und trennt das Gemenge von Phosphoroxychlorid und chlorsalpetriger Säure durch wiederholte fractionirte Destillation, zuletzt bei —6 bis —3°.

Gelblichrothe Flüssigkeit, welche bei —5° siedet. R. MÜLLER. — Bildet mit Basen Chlormetall und salpetrigs. Salz. NAQUET. — Vereinigt sich mit Schwefelsäure, Chloraluminium, Titanchlorid, Antimonchlorid,

Zinnchlorid und Eisenchlorid. — Nordhäuser Schwefelsäure verschluckt den Dampf der chlorsalpetrigen Säure und wird zum gelbrothen Oel ohne Krystalle. R. WEBER.

			R. MÜLLER.
NO	30	45,83	
Cl	35,5	54,17	55,72
NO.Cl	65,5	100,00	

C. *Chloruntersalpetersäure.* $N^2O^2Cl^4$? — Bildet sich nach GAY-LUSSAC neben chlorsalpetriger Säure bei der Vereinigung von Chlor und Stickoxyd und entwickelt sich neben Chlor und derselben Säure beim Erwärmen von Königswasser. Als Gas citrongelb, die flüssige Säure siedet bei —7°. Bildet mit Wasser salpetrige Säure und Salzsäure. Hält 69,45 Proc. Chlor (Rechn. für $N^2O^2Cl^4$ 70,27 Proc. Cl), aber unter anderen Umständen dargestelltes Königswasser gab eine chlorärmere Flüssigkeit. GAY-LUSSAC. Vielleicht chlorsalpetrige Säure, welche Chlor absorbirt hielt. KR.

D. *Chlorsalpetersäure* oder *Nitroxydchlorür. Nitroylchlorür.* $NO^2.Cl$. — *Bildung.* 1. Chlor vereinigt sich mit Untersalpetersäuredampf im stark erhitzten Rohr zu hellgelbbraunem Dampf dieser Verbindung. HASENBACH. — 2. Aus Untersalpetersäure und Salzsäure (I, 2, 562). — 3. Wird durch Chlorwasserstoffschwefelsäure (I, 2, 407) aus Salpetersäure als farbloser Dampf entwickelt, welcher mit Wasser Salzsäure und Salpetersäure erzeugt. $H.O.SO^2.Cl + H.O.NO^2 = NO^2.Cl + H^2.O^2.SO^2$. WILLIAMSON. — 4. Läßt man bei 95 bis 100° einen sehr langsamen Strom trocknen Chlors auf trocknes salpeters. Silber wirken, so erhält man in der erkälteten Vorlage Chlorsalpetersäure, welche vom aufgenommenen Chlor durch trockne Kohlensäure befreit wird. ODET u. VIGNON (*Compt. rend.* 70, 96). — 5. Beim Einwirken von Phosphoroxychlorid auf salpeters. Bleioxyd oder salpetersaures Silber. ODET u. VIGNON (*Compt. rend.* 69, 1142; *Chem. Centr.* 1870, 206). Vgl. I, 2, 485. — 6. Tropft man conc. Salpetersäure zu Phosphorchlorid, so entstehen unter heftiger Einwirkung Salzsäure und eine bei starker Kälte verdichtbare blutrothe Flüssigkeit, die beim Erhitzen Phosphoroxychlorid und gelbrothe Dämpfe, wahrscheinlich von Chlorsalpetersäure giebt. H. SCHIFF (*Ann. Pharm.* 102, 115). — 7. Untersalpetersäure bildet mit chroms. Chlorkalium Chlorsalpetersäure. J. HEINTZE (*J. pr. Chem.* [2] 4, 58; *Chem. Centr.* 1871, 564).

Nach (3) licht bräunlichgelbe, nach (4) schwach gelbe Flüssigkeit, welche bei —31° noch nicht fest wird. Siedet bei +5°. ODET u. VIGNON. R. MÜLLER. Spec. Gew. 1,32 bei +14°, Dampfdichte 2,52 bis 2,64. MÜLLER. — Färbt sich mit Eis dunkelgrün und zersetzt sich mit Wasser sogleich ohne Gasentwicklung in Salpetersäure und Salzsäure, mit salpeters. Silber in Chlorsilber und Salpetersäureanhydrid. ODET u. VIGNON. Platin bildet Platinchlorid. MÜLLER.

			MÜLLER.	HASENBACH.
NO^2	46	56,47		
Cl	35,5	43,53	44,40	43,90
$NO^2.Cl$	81,5	100,00		

	Maß.	Dichte.
N-Gas	1	0,97047
O-Gas	2	2,21126
Cl-Gas	1	2,45015
$NO^2.Cl$-Gas	2	5,63188
	1	2,81594

E. *Wässrige Salpetersalzsäure.* — Durch Vermischen von Salpetersäure mit wässriger Salzsäure, durch Auflösen eines salpetersauren Salzes in wässriger Salzsäure oder eines Chlormetalls in Salpetersäure. In allen diesen Fällen färbt sich die Flüssigkeit allmählich gelb, besonders in der Wärme, erlangt das Vermögen Gold aufzu-

lösen, *Königswasser*, *Goldscheidewasser*, und läßt beim Erhitzen Chlor und Stickstoffverbindungen entweichen.

Das Gemisch von 1 Maß flüssiger, zuvor abgekühlter Untersalpetersäure und 2 Maß wässriger Salzsäure entwickelt reichlich Stickoxyd und löst nach Gay-Lussac, nicht nach H. Davy Gold auf. Salzsäure bildet mit Untersalpetersäure, nicht aber mit salpetriger Säure Königswasser. Koene.

Concentrirte Salzsäure und Salpetersäure wirken schon unter 0° auf einander, Koene, aber Zusatz von viel Wasser stellt die ursprünglichen Verbindungen wieder her, Schönbein; hinreichend verdünnte Säuren zersetzen sich bei Abwesenheit von Untersalpetersäure nicht und greifen Arsen, Antimon und Platin nicht an, außer beim Erwärmen oder bei Zusatz von salpetrigs. Kali, nicht aber bei Zusatz von Chlor. Millon. — Die gelbe Färbung des Königswassers ist durch die Bildung von Chlor und Untersalpetersäure bedingt, die Abscheidung des Chlors erreicht ihre Grenze, wenn die Flüssigkeit damit gesättigt ist, sie geht weiter, wenn das Chlor entweichen kann, entweder bis zur Zersetzung aller Salpetersäure oder aller Chlorverbindungen. Berzelius. Hat man erhitzt, bis die Flüssigkeit kein Chlor mehr entwickelt, so vermag sie auch kein Gold mehr zu lösen. H. Davy (*Quart. J. of Sc.* 1, 67; *Gilb.* 67, 296). Nach E. Davy ist das Gas, welches sich aus einem Gemenge von conc. Salpetersäure und Kochsalz entwickelt, eine Verbindung von gleichen Maßen Chlor und Stickoxyd. Nach Baudrimont giebt das Gemisch von 3 Th. Salpetersäure von 1,314 und 5 Th. Salzsäure von 1,156 beim Erwärmen auf 86° rothen Dampf aus und läßt, wenn die Temperatur auf 109°,8 gestiegen ist, wobei sie constant bleibt, eine farblose Flüssigkeit und rothen Dampf übergehen, welcher sich in der Kältemischung zur rothen Flüssigkeit, Baudrimont's *Chlorsalpetersäure*, $N^2O^3Cl^4$ (Aequivalentformel NO^3Cl^2) verdichtet.

Aus 1 At. conc. Salpetersäure und 3 At. conc. Salzsäure bereitetes Königswasser färbt sich schnell gelb, ohne Gas zu entwickeln, was erst beim Erhitzen erfolgt. Alsdann entweichen Chlor, chlorsalpetrige Säure und Chloruntersalpetersäure, und zwar herrscht in den ersten Antheilen das Chlor, in den letzteren herrschen die Stickstoffverbindungen vor. Das Gemenge von chlorsalpetriger Säure und Chloruntersalpetersäure läßt sich in der Kältemischung zur Flüssigkeit verdichten, welche mit Wasser in Salzsäure und die Zersetzungsproducte der Untersalpetersäure zerfällt, mit Ammoniak Salmiak und Stickgas bildet. Das Gemenge wird von Vitriolöl unter Entweichen von Chlor und Salzsäure verschluckt; vermischt man die mit dem Dampfe gesättigte Schwefelsäure mit Wasser, so entweicht salpetrige Säure. Gay-Lussac. [Falls Gay-Lussac's Chloruntersalpetersäure (I, 2, 563) nur eine Lösung von Chlor in chlorsalpetriger Säure ist, würde die Einwirkung der Salzsäure auf Salpetersäure sein: $3HCl + H.O.NO^2 = NO.Cl + 2Cl + 2H^2O$. Kr.]

Das gewöhnlich aus 1 Th. Salpetersäure und 2 bis 3 Th. Salzsäure dargestellte Königswasser ist eine gelbe rauchende, sehr ätzende Flüssigkeit und dient die Chloride solcher Metalle darzustellen, welche geringe Affinität zum Sauerstoff haben. Seine Wirksamkeit beruht nach H. Davy, Berzelius und Gay-Lussac auf seinem Gehalt an Chlor (s. oben). Phosphor, arsenige Säure, Eisenchlorür, Kupfer, Quecksilber und Silber entwickeln mit Königswasser Stickoxyd; Zinn und andere wasserzersetzende Metalle entwickeln kein Gas, aber bilden Salmiak, Zinnchlorür entwickelt Stickoxydul. Gay-Lussac. Auf kohlenstoffhaltige Verbindungen wirkt der getrocknete Dampf des Königswassers meist wie freies Chlor. Bunge (*Deutsche Ges. Ber.* 4, 289).

F. *Chlorammonium.* — *Salzsaures Ammoniak* oder *Salmiak.* — Findet sich in der Nähe von Vulkanen, in kleiner Menge in manchen Steinkohlen, Eisenerzen, Steinsalz, vulkanischen Geröllen und in einigen Mineralwässern. Vergl. I, 2, 487. — Gleiche Maße Salzsäuregas und Ammoniakgas verdichten sich unter Wärmeentwicklung rasch zu Salmiak.

Darstellung. 1. Aus dem bei Darstellung von Steinkohlenleuchtgas gewonnenen Ammoniakwasser, welches kohlens. Ammoniak neben Schwefelammonium, unterschwefligs. Ammoniak und Schwefelcyanammonium hält. Man erhitzt das Ammoniakwasser unter Zusatz von Kalkhydrat zum Sieden, kocht bis etwa 1/10 der Flüssigkeit und mit dieser alles oder fast alles Ammoniak ausgetrieben

ist, leitet die Dämpfe durch ein in kaltem Wasser liegendes Schlangenrohr und läßt das Destillat in einen mit Salzsäure gefüllten, mit Blei ausgeschlagenen Holzkasten fließen. Zur völligen Verdichtung des Ammoniaks taucht das Ende des Schlangenrohrs in die Säure, zur Beseitigung der nicht verdichteten fremden Gase verschließt man den Absorptionskasten mit einem Deckel und leitet die Gase unter die Feuerung. Die gewonnene Salmiaklösung liefert durch Erkalten und nöthigenfalls durch Einengen den Salmiak des Handels. In gleicher Weise dient das durch trockne Destillation von Knochen oder anderen thierischen Abfällen, oder durch Destillation von faulem Harn gewonnene, mit kohlens. Ammoniak beladene Wasser. Unreineren Salmiak erhält man durch Neutralisiren des Ammoniakgaswassers mit roher Salzsäure und Abdampfen, oder durch Zerlegung dieser Flüssigkeiten mit Chlorcalcium oder Manganchlorür und Abdampfen des Filtrats. In anderen Fällen stellt man durch Neutralisiren mit Schwefelsäure oder, indem man die Lösung durch Gyps filtrirt [wobei sich nach Margueritte (*Bull. soc. chim.* [2] 2, 471; *J. B.* 1864, 768) ein Zusatz von Chlorcalcium nützlich erweist], eine Lösung von schwefels. Ammoniak dar, welche mit Kochsalz vermischt und siedend eingedampft, zuerst schwefels. Natron und hierauf Salmiak abscheidet; letzterer wird durch Sublimation mit Kochsalz rein erhalten. H. Schiff's Bedenken (*Ann. Pharm.* 114, 68). — 2. Man verbrennt in besonderen Oefen ein Gemenge von Steinkohle, Kochsalz, thierischen Abfällen und Thon und sublimirt den dabei erzeugten Ruß. *Lüttich'sche Salmiakbereitung.* — 3. In Aegypten sublimirt man Salmiak aus dem beim Verbrennen von kochsalzhaltigem Kameelmist erhaltenen Ruß.

Reinigung. Durch Erhitzen bis nahe zur Verflüchtigung, wobei das brenzliche Oel entweicht oder zerstört wird, und darauf folgende Sublimation mit oder ohne Kohle. Hierbei setzt Cr. Calvert (*Dingl.* 164, 121; *J. B.* 1861, 898) 5 Proc. sauren phosphors. Kalk oder 3 Proc. phosphors. Ammoniak zu, wodurch das Eisen als phosphors. Salz zurückgehalten wird. Oder durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser, dem man bei Eisengehalt des Salmiaks Ammoniakwasser, bei gefärbtem Salmiak Thierkohle zusetzt.

Stas (*Unters. über die Proport. u. Atomgew.*, deutsch von Aronstein, Leipzig 1867, 49) vermischt 10 Liter gesättigter kochender Salmiaklösung mit 1 Liter Salpetersäure von 1,4 spec. Gew., kocht, so lange sich noch Chlor entwickelt, erkältet, löst den sich abscheidenden Salmiak in kochendem Wasser und kocht mit $^1/_{20}$ des Volums an Salpetersäure bis zum Aufhören der Chlorentwicklung. Die Flüssigkeit wird verdünnt, so daß sich beim Erkalten nichts ausscheidet, auf Kalkhydrat gegossen und erhitzt. Man wäscht das entweichende Ammoniak mit Wasser, läßt es vom Wasser aufnehmen, neutralisirt fast ganz mit Salzsäuregas, sammelt den beim Erkalten und Einengen sich ausscheidenden Salmiak, trocknet ihn bei 100° im Strom Ammoniakgas und sublimirt bei möglichst niedriger Temperatur in einem Kolben, dessen Hals mit trocknem Ammoniakgase gefüllt erhalten wird. Nur wenn man diese Sublimation in Kolben von hartem Kalinatronkalkglas vornimmt, ist der erhaltene Salmiak natronfrei, aus Kolben gewöhnlichen Glases nimmt er Spuren Natron auf. Auch so hält er noch Ammoniak condensirt, welches durch Erhitzen bis zur Entwicklung von Dämpfen entfernt wird. — Oder man erhitzt 2 Kilogr. käufliches schwefels. Ammoniak mit $1^1/_2$ Kilogr. Vitriolöl, bis sich das schwefels. Salz unter Aufbrausen zu zersetzen beginnt, tropft in die dunkel gefärbte Mischung Salpetersäure, bis sie farblos geworden, und zerstört damit die im Ammoniaksalz vorhandenen organischen Ammoniake und anderen Materien. Aus dem so gereinigten schwefels. Salz wird in der früher angegebenen Weise Ammoniak und Salmiak dargestellt. Stas. S. auch I, 2, 501.

Eigenschaften. Der krystallisirte Salmiak bildet meist aus aneinander gereihten Oktaedern mit Würfelflächen bestehende federähnliche Krystalle. Tesseral. Es sind an einfachen Formen bekannt: O, ∞O∞, ∞O, 2O2, $^5/_2O^5/_2$, 3O3,

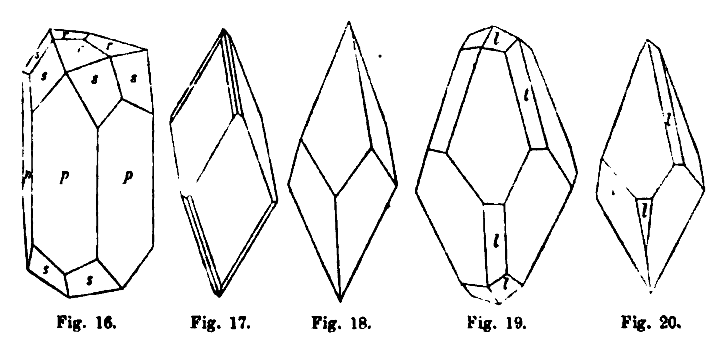


Fig. 16. Fig. 17. Fig. 18. Fig. 19. Fig. 20.

4O4, ∞O3. Die gewöhnlichste Form 2O2. Diese Form findet sich aber häufig in Verzerrungen oder nur mit einem Theile ihrer Flächen ausgebildet. Figur 16 stellt das Icositetraeder 2O2 vor, welches nach einer trigonalen (d. h. zwei gegenüberliegende dreikantige Ecken verbindenden) Axe aufrecht gestellt ist. Dabei haben sich die sechs am Icositetraeder einer solchen Axe parallel liegenden Flächen sehr stark ausgedehnt. Die Krystalle erscheinen dann hexagonal, entsprechend der Combination ∞R (p), R^3 (s), $-^1/_2R$ des Kalkspaths. Bei der Zersetzung von euchrons. Ammoniak durch Salzsäure haben sich Krystalle der Figur 17 gebildet. NAUMANN (*J. pr. Chem.* 50, 11 u. 310) hat gezeigt, daß das Rhomboeder nur eine Partialform des Icositetraeders 4O4 ist, und daß die die Polkanten abstumpfenden Flächen einem Pyramidenwürfel ∞O3 angehören. Andere Verzerrungen geben dem Salmiak den Typus tetragonaler Gestalten. Wenn z. B. beim Icositetraeder 2O2 die vier oberen und die vier unteren Flächen wegfallen, so erscheint der Rest in Form der ditetragonalen Pyramide 2P2. Aus einer stark sauren und heißen, mit Wasser überschichteten Salmiaklösung haben sich die Krystalle der Figur 18 entwickelt. Sie stellen nichts anderes vor, als die trapezoedrische Hemiedrie der oben erwähnten tetragonalen Verzerrung. Manche dieser Trapezoeder sind hemimorph, in dem z. B. die oberen vier Flächen dem Icositetraeder 3O3, die vier unteren dem Icositetraeder $^5/_2O^5/_2$ angehören. Solche Formen erscheinen nun bisweilen mit 2O2 combinirt. Besteht das Trapezoeder nur aus Flächen von 3O3, so bildet 2O2 Abstumpfungen der Polkanten und vierflächige Zuspitzungen der Polecken (Fig. 19); gehört aber die untere Hälfte dem Icositetraeder $^5/_2O^5/_2$ an, so bildet 2O2 Abstumpfungen der Mittelecken (Fig. 20). Zwillingsbildungen sehr häufig, mit vielfacher Wiederholung der Individuen. Es sind entweder Würfel, die sich so durchkreuzen, daß sie eine Oktaederfläche gemein haben, oder zwei Leucitoeder sind mit einer Würfelfläche aneinander gewachsen. Durch solche wiederholte Zwillingsbildung entstehen federartige, gestrickte, sternartige Formen, sobald die Krystallisation rasch vor sich geht. — Aus einer Mischung von Kupferchlorid und Salmiak wurden bei jahrelangem Stehen farblose, glasartig durchsichtige, nicht völlig regelmäßige Krystalle erhalten. A. BUCHNER (*Arch. Pharm.* [2] 147, 53). Spec. Gew. 1,45 WATTSON, 1,50 KOPP, 1,522 SCHRÖDER, H. SCHIFF (*Ann. Pharm.* 108, 23), 1,528 MOHS, 1,533 bei 3°,9 JOULE u. PLAYFAIR (*J. B.* 1847 u. 1848, 58), 1,55. BUIGNET (*J. B.* 1861, 15). Zähe, schwierig zu pulvern. Verdampft nicht bei gewöhnlicher Temperatur, FARADAY, verdampft bis nahe zum Rothglühen erhitzt ohne zu schmelzen und sublimirt als lockeres Krystallpulver, bei raschem Erhitzen und verhältnißmäßig kleinen Sublimirgefäßen in glasigen, festen, faserig krystallischen Massen. Nach STAS gereinigter und im Ammoniakstrome aus einer Platinretorte sublimirter Salmiak ist dicht, farblos, durchscheinend; durch Sublimation im Vacuum bei möglichst niedriger Temperatur wird er als durchsichtige, stark lichtbrechende Kruste erhalten, die beim Loslösen undurchsichtig wird. Beide

Modificationen, die glasartige und die undurchsichtige, zeigen verschiedenes specifisches Gewicht. STAS.

Spec. Gew. des Dampfes = 0,89 BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* 68, 416; *Berzel. J. B.* 19, 195); bei 350° = 1,01, bei 1040° = 1,00 DEVILLE u. TROOST (*Compt. rend.* 49, 239; *Ann. Pharm.* 113, 42; *J. B.* 1859, 25. — *Compt. rend.* 56, 891; *Ann. Pharm.* 127, 274; *J. B.* 1863, 37). Demnach erfüllen 53,5 Gewichtstheile = 1 Atom Salmiakdampf nahezu den Raum von 4 At. Wasserstoff (Rechn. = 0,924 spec. Gew.), und zwar entweder nach H. KOPP (*Ann. Pharm.* 105, 390; 127, 113) und Anderen, weil bei der Temperatur, bei welcher die Dampfdichte bestimmt wurde, der Salmiak in ein Gemenge von Salzsäure und Ammoniak zerfällt, oder nach H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Compt. rend.* 56, 729; *Ann. Pharm.* 127, 108; *J. B.* 1863, 40), weil dem Salmiak eine abnorme Dampfdichte zukommt. Erhitzt man Salmiak in einer Wasserstoff- (oder Stickstoff-, THAN) Atmosphäre zum lebhaften Sublimiren, wobei die Temperatur nach DEVILLE 400 bis 500° beträgt, und läßt den Dampf durch einen Asbestpfropf (oder Salmiakpfropf, THAN) gehen, so diffundirt mehr des leichteren Ammoniakgases, während mehr der schwereren Salzsäure zurückbleibt, ein Beweis, daß beide Gase im Salmiakdampfe unverbunden vorhanden sind. PEBAL (*Ann. Pharm.* 123, 199; *J. B.* 1862, 5). Hier bewirkt das ungleiche Diffusionsvermögen der Gase (also prädisponirend! KR.) die Zersetzung; vermischt man Ammoniak- und Salzsäuregas, vorher auf 350° erhitzt, bei dieser Temperatur, so vereinigen sich beide unter Wärmeentwicklung, welche ein Steigen der Temperatur auf 394°,5 bewirkt. DEVILLE (*Compt. rend.* 56, 729; *Ann. Pharm.* 127, 108; *J. B.* 1863, 40. — *Compt. rend.* 59, 1157; *J. B.* 1864, 80). Diese Wärmeentwicklung leugnet K. THAN (*Ann. Pharm.* 131, 129; *J. B.* 1864, 77), welcher ein mit Salzsäuregas und ein zweites mit Ammoniak gefülltes Rohr, beide zuvor auf 350° erhitzt, vermischte, ohne Volumveränderung eintreten zu sehen. Sind die Gase nur auf 330 bis 340° erhitzt, so tritt Salmiakbildung ein, also waren DEVILLE's Gase nicht genügend erhitzt. THAN. Dagegen ist nach LIEBEN (*Bull. soc. chim.* [2] 3, 90; *J. B.* 1864, 82) die Wärmeentwicklung dadurch bedingt, daß sich ein Theil der Gase zu Salmiak vereinigt, und demnach mit der Annahme, der größere Theil des Salmiaks sei zu Salzsäure und Ammoniak zerfallen, wohl vereinbar; auch berechnet WANKLYN (*Phil. Mag.* [4] 29, 112; *J. B.* 1864, 82) aus DEVILLE's Bestimmung der Dampfdichte = 1,01 bei 350°, daß dieser Dampf 17,2 Proc. Salmiakdampf, 82,8 Proc. Ammoniak- und Salzsäuregas enthalten habe. Siehe über diesen Gegenstand ferner: KEKULÉ (*Ann. Pharm.* 106, 143), CANNIZARO (*J. B.* 1859, 12), AD. WURTZ (*Repert. chim. pure* 2, 38; *J. B.* 1859, 30), BÖDECKER (*J. B.* 1859, 28), ERLENMEYER (*Zeitschr. Chem.* 1863, 620, 650 u. 736; *J. B.* 1863, 42), MARIGNAC (*J. B.* 1863, 41; 1864, 83), WANKLYN u. ROBINSON (*Compt. rend.* 56, 1237; *J. B.* 1863, 40) und eine Zusammenstellung der Versuche und Verhandlungen über abnorme Dampfdichten von POGGIALE (*J. Pharm.* [4] 1, 369).

Luftbeständig, schmeckt scharf salzig. Neutral. Verdichtet, je nach den Bildungsverhältnissen Salzsäure oder Ammoniak, letzteres läßt sich durch Erhitzen bis zur beginnenden Dampfbildung entfernen. STAS.

			BUCHHOLZ.	BERZELIUS.		Maß.	Spec. Gew.
H^3N	17	31,85	31	31,95	N-Gas . . .	1	0,9705
HCl	36,46	68,15	69	68,05	H-Gas . . .	4	0,2764
					Cl-Gas . . .	1	2,4501
$H^4N.Cl$	53,46	100,00	100	100,00	Salmiakdampf	4	3,6971
						1	0,924

S. auch I, 2, 446.

Zersetzungen. Zerfällt beim Erhitzen auf nahe 1100° in Salzsäure, Wasserstoff und Stickstoff. DEVILLE. S. auch oben. — Verliert an der Luft Ammoniak und wird Lackmus röthend; bis zur anfangenden Sublimation erhitzt und nach dem Abkühlen in kaltem Wasser gelöst, zeigt er sich wieder neutral. EMMET. Bei der Sublimation an der Luft und in Berührung

mit erhitztem Platin werden etwas Salpetersäure und Chlor gebildet. STAS. — Verliert bei der Lösung in heißem Wasser Ammoniak und wird sauer. EMMET. Beim Destilliren einer wässrigen Salmiaklösung, selbst einer schwach sauer reagirenden geht mit dem Wasser Ammoniak, gegen Ende des Versuchs auch etwas Salzsäure über. FITTIG (*Ann. Pharm.* 128, 189; *J. B.* 1863, 174). — Entwickelt bei der Elektrolyse weder Wasserstoff noch Stickstoff, aber scheidet am +Pol Tropfen von Chlorstickstoff ab. BOETTGER. KOLBE (*Ann. Pharm.* 64, 236). — Wird durch Kohlenoxyd in der Glühhitze nicht verändert. STAMMER (*Pogg.* 82, 140). — Gasförmige Jodwasserstoffsäure zersetzt beim Erhitzen. HAUTEFEUILLE (*Bull. soc. chim.* [2] 7, 198; *J. B.* 1867, 171). Zersetzung durch Chlorphosphor (I, 2, 524), durch Salpetersäure (I, 2, 480). — Entwickelt beim Erhitzen mit Kalium ein Gemenge von 2 Maß Ammoniak- auf 1 Maß Wasserstoffgas und bildet Chlorkalium. H. DAVY. Aehnlich, doch weniger rasch, wirken Eisen und andere Metalle, die entstehenden Chlormetalle vereinigen sich oft mit dem abgeschiedenen Ammoniak oder mit unzersetztem Salmiak. — Mit chlors. Kali zersetzt sich der Salmiak unter dem Siedpuncte des Vitriolöls, ein stark nach Chlor riechendes Gas entwickelnd. SOUBEIRAN. — Verwandelt beim Glühen viele Salze und Oxyde, mit denen er gemengt ist, in Chlormetalle. S. diese (I, 2, 422).

Löst sich in Wasser unter starker Erkältung [30 Th. mit 100 Th. Wasser gemischt, machen die Temperatur von 13°,3 auf —5°,1, also um 18°,5 sinken, RÜDORFF (*Deutsche Ges. Ber.* 2, 68)] und zwar lösen nach ALLUARD (*Compt. rend.* 59, 500; *Ann. Pharm.* 133, 292; *J. B.* 1864, 93) 100 Th. Wasser bei t° und 0,718 M. Druck:

t°	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110
	28,40	32,84	37,28	41,72	46,16	50,60	55,04	59,48	63,92	68,36	72,80	77,24

nach G. J. MULDER (*J. B.* 1866, 66) 100 Th. Wasser bei 10° 33,3, bei 11° 33,7, bei 18°,75 36,7, beim Sieden 87,3 Th. Salmiak. 100 Th. der bei 13 bis 16° gesättigten Lösung halten 26,16 Th. Salmiak, v. HAUER (*J. pr. Chem.* 103, 114; *J. B.* 1868, 36); spec. Gew. der bei 15° gesätt. Lösung 1,0752. MICHEL u. KRAFFT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 41, 471; *J. B.* 1854, 295). 1 Th. Salmiak löst sich in 2,7 Th. Wasser von 18°,75 zu einer Flüssigkeit von 1,08 spec. Gew. KARSTEN. — Spec. Gew. (s) bei p Proc. an Salmiak bei 15° nach G. TH. GERLACH (*J. B.* 1859, 42) und bei 19° nach H. SCHIFF (*Ann. Pharm.* 110, 74).

p	5	10	15	20	25	26,197	(Gesättigt).
s	1,0158	1,0308	1,0452	1,0593	1,0730	1,0760	GERLACH.
s	1,0145	1,0293	1,0438	1,0579	1,0714	—	SCHIFF.

(Hiernach löst sich im Mittel der nahe übereinstimmenden Bestimmungen von ALLUARD, v. HAUER und GERLACH 1 Th. Salmiak in 2,83 Th. Wasser von 15°.)

Der Siedpunct der gesättigten Lösung ist 115°,8 bei 0,718 M. Druck. ALLUARD. Der Gefrierpunct der gesättigten Lösung liegt bei 15°,4, dieselbe Temperatur wird durch Vermischen von 25 Th. Salmiak mit 100 Th. Schnee erzeugt. RÜDORFF (*Pogg.* 122, 337; *J. B.* 1864, 95). — Aus der gesättigten wässrigen Lösung fällt conc. Salzsäure einen Theil des Salmiaks krystallisch. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 2, 199). Im absolutem Weingeist löst sich Salmiak sehr wenig; 100 Th. Weingeist von 0,939 spec. Gew. lösen bei 8° 12,6 Th., A. GERARDIN (*Ann. Chim. Phys.* [4] 5, 129; *J. B.* 1865, 66), und 14 Th. kochender höchstrectificirter Weingeist 1 Th. WENZEL.

Trocknes Salmiakpulver verschluckt bei 0° den Dampf der wasserfreien Schwefelsäure sehr reichlich ohne Gasentwicklung und wird zur durchscheinenden, anfangs biegsamen, später harten Masse. Diese entwickelt beim Erhitzen zuerst Salzsäure, dann die Zersetzungsproducte des schwefels. Ammoniaks; sie wird durch feuchte Luft oder Wasser unter heftiger Entwicklung von Salzsäure zu schwefelsaurem Ammoniak. H. ROSE (*Pogg.* 38, 117; *Berzel. J. B.* 17, 139). Vielleicht chlorpyroschwefels. Ammoniak, $NH^4.O.S^2O^5.Cl$. KR. Vergl. auch I, 2, 424.

G. *Unterchlorigsaures Ammoniumoxyd.* — Ein Gemisch von sehr verdünnter unterchloriger Säure mit Ammoniak entfärbt auch bei Ueberschuß von Ammoniak schwefels. Indiglösung und entwickelt fortwährend, bis zur völligen Zersetzung, Blasen von Stickgas. BALARD. — Fällt man wässrigen Chlorkalk mit einer nicht ganz genügenden Menge eines Gemisches von kohlens. und Aetzammoniak, so erhält man durch Abgießen vom kohlens. Kalk eine ähnliche Flüssigkeit, welche, besonders lebhaft beim Erwärmen, Stickgas entwickelt und beim Verdunsten im Vacuum Salmiak läßt. SOUBEIRAN (*Ann. Chim. Phys.* 48, 141). Ein Gemisch von Chlorwasser mit so viel Ammoniak, daß Curcuma gebräunt wird, zeigt den Geschmack und Geruch der unterchlorigs. Salze, auch zerstört es Indig, bläut Jodkaliumstärke und Guajaktinctur und zersetzt Wasserstoffhyperoxyd. Beim Stehen, besonders rasch in der Wärme, entwickelt es Stickstoff und verliert diese Eigenschaften. Neben dem unterchlorigs. hält es etwas chlors. Ammoniak. SCHÖNBEIN (*J. pr. Chem.* 84, 385; *J. B.* 1861, 143).

H. *Chlorigsaures Ammoniumoxyd.* — Durch Sättigen von wässriger chloriger Säure mit Ammoniak wird eine, auch bei überschüssigem Ammoniak, bleichende Flüssigkeit erhalten, welche sich beim Einengen zersetzt. MILLON.

I. *Chlorsaures Ammoniumoxyd.* — Aus wässriger Chlorsäure und ätzendem oder kohlens. Ammoniak, GAY-LUSSAC; aus chlors. Baryt, Strontian oder Kalk durch Zerlegen mit kohlens. Ammoniak, CHENEVIX, WÄCHTER, aus Fluorsiliciumammonium und chlors. Kali. BERZELIUS. WONFOR (*Phil. Mag.* 23, 75; *Berzel. J. B.* 24, 199) vermischt zweifach-weins. Ammoniak mit chlors. Kali und entfernt den Weinstein, aber das so dargestellte Salz explodirt heftig beim Aufbewahren. — Bildet sich in kleiner Menge beim Einwirken von Chlor auf Ammoniak. SCHÖNBEIN. FRESENIUS (*Anal. Zeitschr.* 2, 59; *J. B.* 1863, 157). — Feine Nadeln von sehr stechendem Geschmack, nach WÄCHTER unregelmäßige, wasserfreie Säulen. Die Krystalle zersetzen sich bei 102°, WÄCHTER, sie verpuffen bisweilen von selbst beim Aufbewahren, MITSCHERLICH (*Pogg.* 52, 85); sie verpuffen auf einer heißen Platte, wie Nitrum flammans, bei der Zersetzung durch gelinde Wärme liefern sie Chlor, Stickstoff, wenig Sauerstoff oder vielleicht Stickoxydul und lassen sauer reagirenden Salmiak. VAUQUELIN. — Sehr löslich in Wasser und Weingeist, CHENEVIX, wenig löslich in absolutem Weingeist. WÄCHTER (*J. pr. Chem.* 30, 321; *Berzel. J. B.* 24, 164).

K. *Ueberchlorsaures Ammoniumoxyd.* — Aus dem Barytsalz und schwefels. Ammoniak. SCHLÖSING (*Compt. rend.* 73, 1269; *Dingl.* 203, 119) löst das durch Erhitzen von chlors. Natron entstandene Gemenge von Kochsalz und überchlors. Natron in möglichst wenig Wasser zum Syrup, trennt das als krystallischen Niederschlag zugleich mit etwa vorhandenem chlors. Natron sich abscheidende Kochsalz und vermischt heiß mit kochend gesättigter Salmiaklösung, wo nach dem Erkalten große Krystalle von überchlors. Ammoniak anschießen. — Nicht zerfließliche große Krystalle des rhombischen Systems, isomorph mit überchlors. Kali. MITSCHERLICH (*Pogg.* 25, 300). ROSCOE (*Ann. Pharm.* 125, 346; *J. B.*

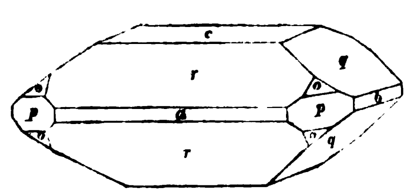


Fig. 21.

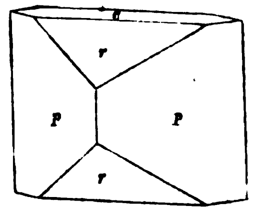


Fig. 22.

1861, 147). ∞P : ∞P (p) = *103°12′; P$\bar{\infty}$: P$\bar{\infty}$ (q) (oben) = 114°40′; P$\bar{\infty}$: P$\bar{\infty}$ (r) (oben) *102°5′; ∞P : P$\bar{\infty}$ = 109°35′; ∞P : P$\bar{\infty}$ = 119°32′; P$\bar{\infty}$: P$\bar{\infty}$ = 130°53′. Mitscherlich. — Entwickelt beim Erhitzen auf Platinblech Salmiak neben Chlor (und Sauerstoff?). P. Groth. Mit schwachem Königswasser zur Trockne verdampft, läßt es keinen Rückstand. Schlösing. Löst sich in 5 Th. kaltem Wasser, die neutrale Lösung wird beim Abdampfen durch Verlust von Ammoniak sauer; conc. Ueberchlorsäure fällt aus der Lösung durch Entziehung von Wasser das neutrale Salz. Löst sich etwas in Weingeist. Serullas (*Ann. Chim. Phys.* 46, 304).

			Roscoe.
H^4N	18	15,32	15,43
ClO^4	99,5	84,68	84,63
$H^4N.O.ClO^3$	117,5	100,00	100,00

L. *Salzsaures Hydroxylamin.* — a. *Halb.* $2H^3NO,HCl$. — Man vermischt eine Lösung von 42 Gr. einfach-salzs. Hydroxylamin in 48 Cc. Wasser mit einer Lösung von 20 Gr. Hydroxylamin in 260 Gr. absolutem Weingeist, wäscht die niederfallenden Krystalle mit absolutem Weingeist und Aether und trocknet im Luftstrom. Aus den Mutterlaugeu scheidet Aether ein Gemenge von a und b, durch Einengen und Zusatz von Weingeist wird nur letzteres Salz erhalten. — Krystallisirt aus der Lösung in möglichst wenig warmem Wasser beim Erkalten oder Verdunsten neben Vitriolöl in langen, anscheinend rhombischen Prismen mit Makro- und Brachypinakoid und Makrodoma. Wird durch Weingeist in Blättchen, seltener in Nadeln, zuweilen in später erstarrenden Tröpfchen gefällt. — Schmilzt bei etwa 85° unter Gasentwicklung. Zerfließt an feuchter Luft, die wässrige Lösung giebt bei gewöhnlicher Temperatur Hydroxylamin aus. Löst sich wenig in absolutem Weingeist, nicht in Aether. W. Lossen.

b. *Zweidrittel.* $3H^3NO,2HCl$. — Wird durch gleichzeitiges Auflösen von a und c in möglichst wenig lauem Wasser, oder bei Darstellung von a erhalten. — Sehr große und flächenreiche, anscheinend rhombische Krystalle. — Schmilzt bei etwa 95° unter Gasentwicklung. Zerfließlich, löst sich wenig in Weingeist, nicht in Aether, aus der wässrigen Lösung scheidet Weingeist das halb-salzsaure Salz. W. Lossen.

	a.		Lossen.
2 N	28	27,32	
7 H	7	6,83	7,09
Cl	35,5	34,63	34,69
2 O	32	31,22	
$2H^3NO,HCl$	102,5	100,00	

	b.		Lossen.
3 N	42	42,42	24,26
11 H	11	6,39	6,86
2 Cl	71	41,28	41,16
3 O	48	27,91	
$3H^3NO,2HCl$	172	100,00	

c. *Einfach.* $H^3N.O.H.Cl$. — Krystallisirt aus heißgesättigter weingeistiger Lösung beim Erkalten in langen Säulen oder Spießen, zuweilen

in dünnen Blättern, bei langsamem Verdunsten in kleinen, gleichmäßig ausgebildeten Krystallen, aus wässriger Lösung in Tafeln. — Monoklinisch. 0P, ∞P∞, P∞̀, ∞P, −2P2̀, −1/3P2̀, 2P2̀. — 0P : ∞P∞ = *87°16′; P∞̀ : 0P = *134°52′; P∞̀ : ∞P∞ = 91°56′; ∞P : 0P = 88°30′; ∞P : ∞P∞ = *146°30′; P∞̀ : ∞P = 111°17′; P∞̀ : 2P2̀ = 138°45′. v. LANG (*Ann. Pharm. Suppl.* 5, 226). — Verliert nach dem Trocknen neben Vitriolöl bei 120° nicht an Gewicht, schmilzt bei etwa 151° und zersetzt sich rasch unter Bildung von Wasser, Salzsäure, Salmiak, Stickgas und vielleicht etwas Stickoxydulgas. Entwickelt beim Zusammenreiben mit Kupferoxyd Stickoxyd und andere Gase. — Löst sich unter starker Temperaturerniedrigung sehr leicht in Wasser, im völlig trocknen Zustande ziemlich schwer in absolutem Weingeist, durch Aether fällbar. W. LOSSEN.

			W. LOSSEN.
N	14	20,14	20,33
4 H	4	5,76	5,90
Cl	35,5	51,08	51,08
O	16	23,02	
$H^3N.O.H.Cl$	69,5	100,00	

M. *Borchlorid-Ammoniak.* — 1 M. Borchloridgas verdichtet 1½ M. Ammoniakgas zur weißen Masse, welche weniger flüchtig als Salmiak, unzersetzt sublimirbar ist und sich mit Wasser in bors. Ammoniak und Salmiak zersetzt. BERZELIUS. Leitet man Ammoniakgas in stark erkältetes flüssiges Borchlorid, so vereinigen sich beide unter heftiger Wärmeentwicklung zum weißen, fein krystallischen Pulver. Verwandelt sich als Dampf mit Ammoniakgas durch ein glühendes Rohr getrieben, in Stickstoffbor. C. A. MARTIUS (*Ann. Pharm.* 109, 80; *J. B.* 1858, 71).

			MARTIUS.
2 B	22	7,69	
6 Cl	213	74,47	74,41
3 H^3N	51	17,84	17,77
$3H^3N,2BCl^3$	286	100,00	

N. *Chlorphosphorstickstoff.* $N^3P^3Cl^6$. — Bildet sich neben anderen Producten (I, 2, 498) beim Einwirken von Ammoniak oder Salmiak auf Phosphorchlorid. LIEBIG u. WÖHLER. — 1. Man sättigt Phosphorchlorid mit Ammoniakgas, welches nicht getrocknet zu sein braucht, zersetzt die entstandene weiße Masse mit Wasser und destillirt, wo der Chlorphosphorstickstoff mit den Wasserdämpfen übergeht und in der Vorlage krystallisirt. LIEBIG u. WÖHLER. Die Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus warmem Aether, LIEBIG u. WÖHLER, oder durch Sublimation, WICHELHAUS, gereinigt. — 2 Man leitet den Dampf von Phosphorchlorid über bis zum Verdampfen erhitzten Salmiak, LIEBIG u. WÖHLER, oder erhitzt ein Gemenge von 1 Th. Phosphorchlorid mit 2 Th. Salmiak im Kolben mit Vorlage. GLADSTONE. — So werden 6 Proc. des Chlorids an Chlorphosphorstickstoff erhalten. — 3. Man erhitzt ein inniges Gemenge von Phosphorchlorid mit weißem Präcipitat und reinigt das Sublimat durch Waschen mit Wasser, Umkrystallisiren aus Aether, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff. GLADSTONE u. HOLMES.

Eigenschaften. Wasserhelle dünne sechsseitige Tafeln des rhombischen Systems. Combinationen von ∞P mit dem Makropinakoide und den schwach entwickelten Makrodomen 4P∞̄, P∞̄, ½P∞̄, ⅓P∞̄ und dem basischen Pinakoide. —

$P\bar{\infty} : P\bar{\infty}$ (oben) = 118°22′; $\infty P : \infty P\bar{\infty}$ = *113°46′; $4P\bar{\infty} : 4P\bar{\infty}$ (oben) = 15°22′; $P\bar{\infty} : P\bar{\infty}$ = 56°44′; $^1/_2 P\bar{\infty}'' : {}^1/_2 P\bar{\infty}$ = 94°24′; $^1/_3 P\bar{\infty} : {}^1/_3 P\bar{\infty}$ = 116°38′; $\infty P : \infty P$ = 132°28′. Miller. Hiermit übereinstimmend sind P. Groth's Messungen (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 166). — Spec. Gew. 1,98, Gladstone u. Holmes, der geschmolzene Chlorphosphorstickstoff ist leichter als Wasser. Gladstone. Spröde, leicht zu pulvern, wird nicht von Wasser benetzt. Schmilzt bei 110° Gladstone, 114° Wichelhaus, unter 100° Liebig u. Wöhler, zur wasserhellen Flüssigkeit. Kocht bei 240° Gladstone, bei 250 bis 260° Wichelhaus. Dampfdichte 12,05 Liebig u. Wöhler, 12,21 Gladstone u. Holmes, 12,65 Wichelhaus, bei der zur Bestimmung nöthigen Temperatur verharzt ein kleiner Theil.

			Liebig u. Wöhler.	Gladstone u. Holmes.	Wichelhaus.		Maß.	Spec. Gew.
3 N	42	12,07	10,3	11,73	12,70	Stickgas	3	2,9114
3 P	93	26,72		26,23	26,70	Phosphordampf . . .	$1^1/_2$	6,3265
6 Cl	213	61,21	58,3	60,96	61,38	Chlorgas	6	14,7009
$N^3P^3Cl^6$	348	100,00		98,92	100,78	Chlorphosphorstickstoff	2	23,9388
							1	11,9694

Zersetzungen. Wird durch Glühen mit Kupferoxyd oder chroms. Bleioxyd unter Bildung von Stickgas und Untersalpetersäure zersetzt. — Rauchende Salpetersäure oxydirt beim Erwärmen. Gladstone. — Wasserstoff im Entstehungsmomente entwickelt Phosphorwasserstoff. Wichelhaus. Im Wasserstoff- und Schwefelwasserstoffgase kann Chlorphosphorstickstoff unverändert sublimirt werden; auch Jod wirkt nicht ein. Gladstone. — Der Dampf des Chlorphosphorstickstoffs, über glühendes Eisen geleitet, liefert Stickgas, frei von Wasserstoff und eine krystallische Masse, aus welcher Wasser Eisenchlorür auszieht, schwarzes pulvriges Phosphoreisen zurücklassend. Liebig u. Wöhler. Metallisches Silber bildet beim Erhitzen mit Chlorphosphorstickstoff Chlorsilber, einen in Salpetersäure und Ammoniak unlöslichen Körper und ein in Wasser lösliches Sublimat. Auch in Aether gelöster Chlorphosphorstickstoff wird durch Silber zersetzt. Gladstone. — Wässrige Säuren und Alkalien wirken auch beim Erhitzen nicht ein, Liebig u. Wöhler; aber in Weingeist gelöstes Ammoniak, Kali, Natron und weingeistige Metallsalzlösungen bilden Chlormetall und pyrophosphordiamins. Salz. Gladstone. Weingeistiges salpeters. Silber fällt sogleich Chlorsilber.

Löst sich nicht in Wasser, aber wird dadurch allmählich unter Bildung von Pyrophosphordiaminsäure zersetzt. Weingeist, besonders Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Terpentinöl lösen den Chlorphosphorstickstoff, und erstere beiden (selbst wasserfreier Aether, Wichelhaus) bewirken eine allmähliche Bildung von Salzsäure und Pyrophosphordiaminsäureäther. Gladstone.

O. *Chlorschwefelstickstoff.* — Bildet sich beim Einwirken von Ammoniak auf Schwefelchlorid (I, 2, 498), reiner beim Zutropfen von Schwefelchlorid zu einer Lösung von Schwefelstickstoff in Schwefelkohlenstoff. Ist das Schwefelchlorid in mäßigem Ueberschuß vorhanden, so entsteht ein goldgelber körniger oder krystallischer Niederschlag a, welcher bei Zusatz von mehr Schwefelstickstofflösung durch cochenillerothe Flocken b, oder bei noch mehr Schwefelstickstoff durch das gelbe Pulver c ersetzt wird. —

a. Man isolirt a durch Abfiltriren, Verjagen des Schwefelkohlenstoffs im trocknen Luftstrom und vorsichtiges Sublimiren, wobei ein Gemenge von b und c zurückbleibt. — Schön orangegelbe Nadeln, die sich an der Luft unter Ausgabe von Chlorschwefeldampf zersetzen. — b. Die cochenillerothen Flocken b zersetzen sich an der Luft und gehen beim Erhitzen auf 100° in c über. — c. Schön gelb, luftbeständig. Wasser zersetzt langsam, ammoniakalisches Wasser sogleich, letzteres unter Bildung einer blauen Substanz, ersteres unter Bildung eines braunen Pulvers. — Weingeistiges Kali erzeugt mit c eine schön amethystrothe, vorübergehende Färbung; Schwefelkohlenstoff löst c wenig, beim Verdunsten bleibt gelbes Harz. Fordos u. Gélis.

	a.		Fordos u. Gélis.		c.		Fordos u. Gélis.
2 N	28	14,36	15,39	6 N	84	22,16	21,92
3 S	96	49,23	49,72	7 S	224	59,12	57,15
2 Cl	71	36,41	36,13	2 Cl	71	18,72	18,06
N^2S^2,SCl^2	195	100,00	101,24	$3N^2S^2,SCl^2$	379	100,00	97,13

b ist nach Fordos u. Gélis $2N^2S^2,SCl^2$. — Beim Behandeln von Schwefelstickstoff mit Salzsäuregas wird ein rothes Sublimat erhalten, welches nach Michaelis mit b einerlei ist. S. I, 2, 534.

Durch Behandeln von Schwefelchlorid mit Ammoniak nach I, 2, 498 erhielt Soubeiran noch folgende Körper, welche Fordos u. Gélis für Gemenge halten.

α. Chlorure de soufre ammoniacal. Einfach-Chlorschwefel-Ammoniak mit 1 At. Ammoniak der 5. Aufl. (I, 905). $2H^3N,SCl^2$. — Braunrothe lockere Flocken von eigenthümlichem Geruch, nach Martens (nicht nach Soubeiran) flüchtig und Lackmus nicht röthend. Sie färben sich bei 110° gelb und verwandeln sich in ein gelbes Gemenge von Salmiak und *γ*, bei stärkerem Erhitzen in Stickgas, Schwefel, Chlorschwefel und Salmiak. Sie werden durch Wasser zersetzt und lösen sich leicht in absolutem Weingeist und Aether, die dunkelgelbe weingeistige Lösung setzt bei Wasserzusatz Salmiak ab.

β. Chlorure de soufre biammoniacal. Einfach-Chlorschwefel-Ammoniak mit 2 At. Ammoniak der 5. Aufl. (I, 904). $4H^3N,SCl^2$. — Hellcitrongelbe Flocken, welche sich sparsam in wasserfreiem Weingeist und Aether lösen und daraus unter einiger Zersetzung krystallisiren. Sie verlieren im Vacuum bis zu 2,3 Proc. Ammoniak, beim Erhitzen Ammoniak, dann auch Stickgas nebst Schwefel und Salmiak unter fortwährender Sublimation von Schwefelstickstoff. Vitriolöl entzieht das Ammoniak und setzt Chlorschwefel in Freiheit; kaltes Wasser scheidet Schwefelstickstoff aus, welcher sich dann zersetzt.

γ. Chlorsulfure sulfazotique. Chlorschwefelstickstoff der 5. Aufl. (I, 897). N^2S^3,SCl^2. — Sublimirt in gelben Krystallen, welche mit Ammoniak blau werden, wenn man durch eine erhitzte Lösung von Schwefelstickstoff in Schwefelchlorid Kohlensäure leitet. — Wird mit Salmiak gemengt durch Erhitzen von *α* auf 110° erhalten. Löst sich völlig in Wasser, die anfangs gelbe schwefelsäurefreie Lösung trübt sich, wird farblos, hält dann Ammoniak, Salzsäure, unterschweflige Säure, Schwefelsäure und eine Spur Schwefelwasserstoff und setzt dabei ein braunes Pulver ab, welches Schwefel, Stickstoff, Wasserstoff und eine Spur Chlor hält. Soubeiran (*Ann. Chim. Phys.* 67, 87 u. 101). Dieses braune Pulver wird nach Bineau (*Ann. Chim. Phys.* 70, 268) mit viel Schwefel gemengt, beim Uebergießen der aus Schwefelchlorid durch Ammoniak entstehenden Producte mit Wasser erzeugt. Es löst sich in Schwefelkohlenstoff viel reichlicher als Schwefel und krystallisirt daraus bei freiwilligem Verdunsten in glänzenden Krystallen, welche auf 1 At. Stickstoff, 1 At. Wasserstoff und wie es scheint 1 At. Schwefel halten.

P. *Chlorsalpetrige Schwefelsäure.* $Cl.SO^2.O.NO$. — Man läßt zu wasserfreier Schwefelsäure bei möglichstem Abschluß von Feuchtigkeit den durch Chlorcalcium entwässerten Dampf von chlorsalpetriger Säure treten und kühlt von außen. Die Verbindung erfolgt anfangs unter heftiger

Wärmeentwicklung, wodurch das Product theilweise verflüchtigt und an den kälteren Theilen der Vorlage wieder verdichtet wird. Zur vollständigen Sättigung wird es im geschmolzenen Zustande dem Dampfe der chlorsalpetrigen Säure ausgesetzt, bis dieser nicht mehr verschwindet. — Weiße blättrige, der Stearinsäure ähnliche Krystallmasse, welche beim Erwärmen schmilzt, gelbrothen Dampf ausstößt, sich zersetzt und beim Erkalten des Destillats aufs Neue erzeugt. Wird an der Luft feucht und bildet mit Wasser Salzsäure, Schwefelsäure und die Zersetzungsproducte der salpetrigen Säure. Löst sich in rauchender Schwefelsäure ohne Zersetzung, in Vitriolöl unter Entwicklung von Salzsäure und beim Erhitzen von Chlorwasserstoffschwefelsäure; der Rückstand ist salzsäurefrei. R. WEBER (*Pogg.* 123, 333; *J. B.* 1864, 157).

			R. WEBER.
Cl	35,5	24,37	21,82
SO^3	80	55,01	56,97
NO	30	20,62	
$Cl.SO^2.O.NO$	145,5	100,00	

Q. *Chlorjod-Chlorammonium.* H^4NCl,JCl^3. — *Chlorojodite d'ammoniaque.* — 1. Man erwärmt 1 Th. jodsaures Ammoniak mit 8 Th. conc. Salzsäure auf 40 bis 50° bis zur Lösung und läßt erkalten. — 2. Man leitet durch eine conc. Lösung von Jodammonium Chlor bis zur Sättigung, wo das Salz leichter und reiner als nach (1) krystallisirt. — 3. Man vermischt Salmiaklösung mit wässrigem Dreifach-Chlorjod. — Lange goldgelbe Nadeln, bei raschem Erhitzen verdampfbar, verwandelt sich bei längerem gelindem Erhitzen unter Verlust sämmtlichen Dreifach-Chlorjods in Salmiak. — Ammoniak, Kali und Natron fällen aus der Lösung Jod. Zeigt übrigens die Zersetzungen des Chlorjodkaliums. FILHOL (*J. Pharm.* 25, 441; *Berzel. J. B.* 20 [2], 110).

Stickstoff und Fluor.

A. *Fluoruntersalpetersäure?* — Wasserfreie Fluorwasserstoffsäure mischt sich ruhig mit conc. Salpetersäure. Bei der Destillation von Fluornatrium mit Salpeter und Vitriolöl bei etwa 230° wird ohne Entwicklung eines permanenten Gases eine farblose rauchende Flüssigkeit erhalten, jedoch weniger rauchend, als wasserfreie Flußsäure, welche Platin und Paraffin nicht angreift, vulkanisirtes Kautschuk rasch zerfrißt. GORE (*Chem. Soc. J.* [2] 7, 391).

B. *Fluorammonium.* — a. *Basisches.* — Neutrales Fluorammonium verschluckt viel Ammoniakgas und wird zu einem basischen Salz, welches beim Sublimiren dieses Ammoniak verliert. BERZELIUS.

b. *Neutrales. Einfach-flußsaures Ammoniak.* — Ammoniakgas vereinigt sich mit Flußsäure ohne Freiwerden von Wasser. H. DAVY. Mit Ammoniak übersättigte wässrige Flußsäure, neben Aetzkalk verdunstet, läßt hexagonale Blättchen und Säulen des neutralen Salzes, zu leicht zerbrechlich für Bestimmungen der Form. MARIGNAC. Erhitzt man ein feines trocknes Gemenge von 1 Th. Salmiak und $2^1/_4$ Th. Fluornatrium im Platintiegel mit kalt gehaltenem Deckel, so sublimirt salmiakfreies Fluorammonium in kleinen Säulen. BERZELIUS. — Luftbeständiges (nach MARIGNAC zerfließliches) Salz von sehr stechend salzigem Geschmack, schmelzbar und leichter als Salmiak sublimirbar. Wird durch Kalium bei Glüh-

hitze in Fluorkalium und ein Gemenge von 2 Maß Ammoniakgas auf 1 M. Wasserstoff zersetzt. H. DAVY. Entwickelt bei Gegenwart von Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft Ammoniak und wird zu saurem Salz, noch schneller in der Hitze. Greift nicht blos im feuchten Zustande, selbst bei Ueberschuß von Ammoniak, WIEGLEB (*Crell N. Entdeck.* 1, 13), sondern nach BERZELIUS auch trocken in der Kälte das Glas an, indem es nach J. DAVY in Ammoniak und Fluorkieselammonium zerfällt, daher die Lösung zum Aetzen in Glas dient. — Leicht in Wasser, wenig in Weingeist löslich.

			MARIGNAC.
H^4N	18	48,65	
F	19	51,35	49,41
$H^4N.F$	37	100,00	

c. *Saures. Zweifach-flußsaures Ammoniak.* — Durch Abdampfen des in Wasser gelösten neutralen Salzes bei 34 bis 40°, wobei die Hälfte des Ammoniaks entweicht. BERZELIUS. Auch kann man wässrige Kieselflußsäure durch überschüssiges Ammoniak zersetzen. GMELIN. H. ROSE (*Pogg.* 108, 19) übersättigt käufliche Flußsäure mit Ammoniak unter Zusatz von kohlens. Ammon und Schwefelammonium, läßt in Glasgefäßen absitzen, dampft das Filtrat in Platin im Wasserbade unter Zusatz von festem kohlens. Ammoniak zur Trockne und zerreibt den Rückstand sehr sorgfältig. Das trockne Salz läßt sich, falls es frei von Klümpchen erhalten war, in Schachteln von Guttapercha bewahren, ohne Feuchtigkeit anzuziehen. — Körnige, nach GMELIN säulenförmige Krystalle von 1,211 spec. Gew., BÖDECKER, in trockner warmer Luft beständig, BERZELIUS, MARIGNAC, bei gewöhnlicher Temperatur (sehr wenig, MARIGNAC) zerfließend. BERZELIUS. Rhombisch. Combinationen eine Prismas von 91°50′ mit dem basischen Pinakoide; bisweilen stumpfen die beiden anderen Pinakoide die Kanten des Prismas ab. MARIGNAC (*Ann. min.* [5] 15, 221). — Verflüchtigt sich in der Hitze als weißer, stechender Rauch, der beim Einathmen sehr nachtheilig wirkt. — Zersetzt beim Erhitzen einige Modificationen der Kieselsäure leicht, andere schwieriger, zersetzt Silikate weit vollständiger als Fluorwasserstoffsäure, wenn dieselben mit 6 Th. saurem Fluorammoniums und Wasser zum Brei gemischt, ausgetrocknet und zum schwachen Rothglühen erhitzt werden. H. ROSE.

C. *Fluorbor-Ammoniak.* — a. *Einfach.* — Gleiche Maße Fluorbor und Ammoniak vereinigen sich zu einem weißen undurchsichtigen festen Körper, der in verschlossenen Gefäßen unverändert sublimirt, bei Gegenwart von Wasser in sublimirendes Fluorborammonium und zurückbleibende Borsäure zerfällt und sich in Wasser zu Fluorammonium und borsaurem Ammoniumoxyd (nach BERZELIUS genauer zu fluorbors. Fluorammonium und bors. Ammoniumoxyd) auflöst. J. DAVY. — b. *Halb-* und c. *Drittelsaures.* — 1 Maß Fluorbor vereinigt sich sowohl mit 2 wie mit 3 Maß Ammoniak zu wasserhellen Flüssigkeiten, welche durch Erhitzen, durch Aussetzen an die Luft, durch trockne Kohlensäure oder Salzsäure das überschüssige Ammoniak verlieren und zu der ersten festen Verbindung werden. J. DAVY.

a.			DAVY.	b.			DAVY.	c.			DAVY.
H^3N	17	20,0	20	$2\,H^3N$	34	33,33	33	$3\,H^3N$	51	42,86	43
BF^3	68	80,0	80	BF^3	68	66,67	67	BF^3	68	57,14	57
H^3N,BF^3	85	100,0	100	$2H^3N,BF^3$	102	100,00	100	$3H^3N,BF^3$	119	100,00	100

D. *Fluorborammonium.* $H^4N.F,BF^3$. *Fluorboron-flußsaures Ammoniak.* — Borsäure treibt aus 4 At. Fluorammonium 3 At. Ammoniak aus und bildet eine Verbindung von 1 At. Fluorborsäure, $B^2O^3,6HF$, mit 2 At. Fluorammonium ($B^2O^3 + 8H^4N.F = 2H^4N.F,B^2O^3,6HF + 6H^3N$), welche beim Abdampfen zu Fluorborammonium wird ($2H^4N.F,B^2O^3,6HF = 2(H^4N.F,BF^3) + 6H^2O$) und durch Sublimation von überschüssiger Borsäure befreit werden kann. — Das Sublimat ist weiß, an den heißeren Stellen geschmolzen und durchsichtig, nicht krystallisch. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt das Fluorborammonium in kleinen sechsseitigen, mit zwei Flächen zugeschärften Säulen. Es schmeckt wie Salmiak, röthet Lackmus und wird durch Vermischen mit Ammoniak und Abdampfen nicht verändert. Es löst sich leicht in Wasser und ziemlich leicht in Weingeist, die wässrige Lösung greift das Glas nicht an. BERZELIUS.

Stickstoff und Stickstoff.

A. *Salpetrigsaures Ammoniumoxyd.* $H^4N.O.NO$. — *Vorkommen und Bildung* (I, 2, 468 u. f.). — Man zersetzt salpetrigs. Bleioxyd durch schwefels. Ammoniumoxyd, oder salpetrigs. Silber durch Salmiak und läßt das Filtrat freiwillig verdunsten. BERZELIUS. MILLON (*Ann. Chim. Phys.* [3] 19, 255; *Berzel. J. B.* 27, 163) leitet den durch Erhitzen von salpeters. Bleioxyd entstehenden Dampf in überschüssiges wässriges Ammoniak und läßt über Kalk verdunsten, doch wird so ohne Zweifel ein salpetersäurehaltiges Salz erhalten. — Undeutlich krystallische Masse, welche beim Erhitzen Wasser, Stickoxydul und Ammoniak entwickelt. BERZELIUS. — Die wässrige Lösung zersetzt sich schon bei 50° unter Entwicklung von Stickgas, wobei sie neutral bleibt. BERZELIUS (*Gilb.* 40, 206). CORENWINDER (*Ann. Chim. Phys.* [3] 26, 296; *J. B.* 1849, 256). Die Zersetzung tritt plötzlich oder allmählich ein, je nachdem die Lösung sauer oder alkalisch ist. MILLON. Die sehr verdünnte Lösung läßt sich im Wasserbade ohne Zersetzung einengen. BOHLIG (*Ann. Pharm.* 125, 25). Bei ein Hunderttausendtel Gehalt kann die Hälfte abdestillirt werden, ohne daß salpetrigs. Ammoniak zersetzt wird oder übergeht; bei 1/500 hält das Destillat 8,6 Proc., der Rückstand 82 Proc. der angewandten Menge, 9,4 Proc. haben sich beim Abdestilliren der Hälfte zersetzt. SCHÖYEN. — Verhält sich gegen Vitriolöl ähnlich wie salpeters. Ammoniumoxyd. PELOUZE.

B. *Salpetersaures Ammoniumoxyd.* $H^4N.O.NO^2$. *Nitrum flammans.* — Krystallisirt bei sorgfältigem Abdampfen und langsamer Abkühlung in ausgebildeten Krystallen, bei raschem Abkühlen der stark eingekochten Lösung in langen, elastisch-biegsamen Fäden. Bei stärkerem Eindampfen faserig und dicht. Krystalle rhombisch, von säulenförmigem Habitus, an denen nur selten die Flächen an den Enden der Hauptaxe ausgebildet sind. Combinationen von ∞P2̆, P∞̆, P und selten auftretendem P2̆. — ∞P2̆ : ∞P2̆ = *95°40′; ∞P2̆ : P = *147°34′; P : P (brachydiagonale Polkante) = 110°59′; ∞P2̆ : P∞̆ = 119°11′; P∞̆ : P∞̆ = 86°51′; P∞̆ : P2̆ = 158°9′; P∞̆ : P = 141°16′. MARIGNAC. — Spec. Gew. 1,701 SCHIFF, 1,707 KOPP, 1,723 BUIGNET, 1,684 bis 1,791 H. SCHRÖDER. — Von scharfem, bitterem, unangenehmem Geschmacke.

		Krystalle.		Berzelius.
2 H^3N	34		21,25	21,14
N^2O^5	108		67,50	67,63
H^2O	18		11,25	11,23
$H^4N.O.NO^5$	160		100,00	100,00

Marignac erhielt beim Glühen mit Kupferoxyd 45,3 Proc. Wasser (Rechn. für obige Formel 45 Proc.). Auch nach T. Harris ist sowohl das bei gewöhnlicher Temperatur, wie das bei 100° krystallisirte Salz wasserfrei. Gegen Dumas, welcher Krystallwasser annahm.

Nimmt an der Luft unter Verlust von Ammoniak saure Reaction an. Emmet. — Das eingekochte Salz sublimirt beim Erhitzen zum Theil unverändert, das krystallisirte, einer allmählich steigenden Hitze ausgesetzt, schmilzt und zerfällt unter Aufschäumen in Stickoxydul und Wasser. Erhitzt man das salpeters. Ammoniumoxyd so stark, daß sich das Gefäß mit weißen Nebeln füllt, so entwickelt sich außer Stickoxydul auch Stickoxyd, salpetrigs. Ammoniumoxyd und freies Ammoniak. Berzelius. Bei raschem heftigem Erhitzen, z. B. auf einer glühenden Porzellanplatte, verbrennt es mit blassem gelbem Lichte und sehr schwachem Geräusch unter Bildung von Wasser, salpetriger Säure und Stickgas. Nach Berzelius entwickelt sich bei 200° zunächst Wasser. Das Salz schmilzt unvollständig bei 56°, völlig bei 108°, entwickelt bei 150° weiße Nebel, die sich zu Tropfen verdichten, kommt bei 175 bis 225° ins Aufwallen und entwickelt bei 238 bis 250° Stickoxydul. Bei letzterer Temperatur, die lange unverändert bleibt, sublimirt etwas salpeters. Ammoniumoxyd, das rückständige Salz gesteht beim Erkalten krystallisch. Pleischl. Bei 180° siedet das Salz ohne Zersetzung, welche erst bei 190 bis 200° beginnt. Legrand (*Ann. Chim. Phys.* 59, 435). Unter verstärktem Druck erfolgt die Zersetzung erst bei höherer Temperatur. Niemann. Das Destillat ist sauer und kann gegen 18 Proc. unverändertes Salz halten. Persoz (*Compt. rend.* 60, 936; *J. B.* 1865, 150). — Das ungemischte Salz verändert sich nicht bei 160°, das mit Platinschwamm gemischte entwickelt bei dieser Temperatur Stickgas, Salpetersäure und Wasser ($5H^4N.O.NO^5 = 8N + 9H^2O + 2H.O.NO^5$); Bimsstein bildet erst bei 230° Stickgas und Stickoxydul. Reiset u. Millon (*Compt. rend.* 16, 1190; *J. pr. Chem.* 29, 365; *Berzel. J. B.* 24, 30). — Es verpufft auf glühenden Kohlen und explodirt nach Reiset u. Millon mit Kohlenpulver gemischt bei 170°. Phosphor verbrennt in dem geschmolzenen Salze mit glänzendem Lichte zu Phosphorsäure. Marchand (*J. pr. Chem.* 13, 442). Es oxydirt im geschmolzenen Zustande nicht den Schwefel, aber die meisten Metalle. Das geschmolzene Salz beginnt bei 138 bis 160° das Zink rasch zu lösen, erhitzt sich dabei schnell auf 260° und entwickelt Stickgas, Ammoniak und Wasser, kein Stickoxydul oder Stickoxyd. Auch Blei oxydirt sich schnell unter Entwicklung von Untersalpetersäure und Stickgas. Antimon, Wismuth, Nickel, Kupfer und Silber oxydiren sich langsam, Arsen, Zinn, Eisen und Quecksilber gar nicht. Emmet. Silber entwickelt Stickgas ohne Stickoxydul, und bildet salpeters. Silberoxyd-Ammoniak. Platinschwamm scheint unter Entwicklung von Stickgas eine unlösliche Platinverbindung zu erzeugen. L. A. Buchner (*Repert.* 39, 360). Bleiglätte treibt bei gewöhnlicher Temperatur aus dem festen Salze das Ammoniak aus. — Mit gleichviel Chlorcalcium gemengtes salpeters. Ammoniumoxyd liefert in der Hitze kein Stickoxydul, sondern salpetrige Säure, Chlor und Stickstoff, ein Sublimat von Salmiak und läßt einen Rückstand von Chlorcalcium und Kalk. Ein Gemenge von gleichviel salpeters. Ammoniak und Chlorkalium entwickelt beim Erhitzen Stickgas, Chlor, Salmiak und läßt salpeters. Kali und Chlorkalium. Pleischl (*Schw.* 38, 462). Mit Salmiak gemengtes salpeters. Ammoniak löst beim Schmelzen Gold auf; ist noch etwas Salpeter oder chlors. Kali beigemengt, so oxydirt und löst es Gold, Platin, Rhodium und Iridium, auch löst es Rutil, Chromeisen, Schwefelmolybdän und Uranpecherz, sowie die meisten Metalloxyde. Schlagd...

(*Sill. Am. J.* 18, 255). — Das salpeters. Ammoniumoxyd zerfällt mit wenig Vitriolöl in schwefels. Ammoniumoxyd und freie Salpetersäure; ebenso zerfällt das in 50 Th. Vitriolöl gelöste Salz, wenn man es auf 90 bis 120° erwärmt; aber wird diese Lösung auf 150° erwärmt, so entweichen Stickoxydul, wenig Stickstoff, Untersalpetersäure und Salpetersäure, während wasserhaltige Schwefelsäure bleibt. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 2, 47; *Ann. Pharm.* 39, 312). Vergl. Reinigung der Schwefelsäure (I, 2, 200). Die verdünnte wässrige Lösung mit Zinkeisen in Berührung, entwickelt bei etwa 50° Stickoxydul. LORIN (*Bull. soc. chim.* [2] 4, 429; *J. B.* 1865, 124). Zersetzung bei der Elektrolyse (I, 2, 505). — Löst sich in 0,502 Th. Wasser von 18°, KARSTEN, in 0,54 Th. von 10°, T. HARRIS (*Compt. rend.* 24, 816; *J. B.* 1847 u. 1848, 393), leichter in heißem Wasser. 60 Th. Salz mit 100 Th. Wasser vermischt machen die Temperatur von 13°,6 auf —13°,6, also um 27°,2 sinken; beträgt die Ausgangstemperatur 0°, so sinkt sie auf —16°,7, nicht tiefer, weil hier der Gefrierpunct der wässrigen Lösung erreicht ist. RÜDORFF (*Deutsche Ges. Ber.* 2, 68). — 1 Th. Salz löst sich bei 25° in 2,29 Th. Weingeist von 66,8 Gewichtsprocent, POHL (*Wien. Akad. Ber.* 6, 599; *J. B.* 1851, 331), und in 1,1 Th. kochendem Weingeist. WENZEL.

C. *Salpetersaures Hydroxylamin.* $H^3N.O.H.O.NO^2$. — Aus dem salzsauren Salz durch Zersetzung mit Silbersalpeter oder aus dem schwefels. durch salpeters. Baryt. — Bleibt beim Verdunsten der wässrigen Lösung neben Vitriolöl als Oel zurück, welches auch nach Monaten nicht erstarrt, aber bei —10° zur weißen, bei Zimmerwärme schmelzbaren Krystallmasse gesteht, sehr leicht löslich in Wasser und absolutem Weingeist. Die wässrige Lösung zersetzt sich im Wasserbade allmählich und entwickelt bei höherer Temperatur (etwas über 110°, MAUMENÉ) stürmisch rothe Dämpfe. — Das vielleicht noch etwas wasserhaltige Salz hält 13,26 Proc. Stickstoff (Rechn. 14,58 Proc. N) W. LOSSEN.

Fernere Verbindungen des Stickstoffs.

a. Mit Metallen. *Stickstoffmetalle.* — Im Meteoreisen von Lenarto finden sich 0,011 Proc. Stickstoff, vielleicht als Stickstoffmetall. BOUSSINGAULT (*Compt. rend.* 53, 77; *J. B.* 1861, 1132). — *Bildung.* 1. Mit freiem Stickstoff vereinigen sich die I, 2, 447 genannten Metalle bei Glühhitze, nämlich Magnesium, Silicium, Chrom, Titan und auch Zirkonium. Eisen (vergl. III, 364), auch Zink, Silicium und Eisen haltendes Aluminium nehmen in heller Rothgluth kleine Mengen, Kupfer, Wolfram und Molybdän nehmen keinen Stickstoff auf. BRIEGLEB u. GEUTHER. Silicium absorbirt den Stickstoff erst bei einer seinem Schmelzpuncte naheliegenden Temperatur, Siliciumcalcium wird bei heller Rothgluth oberflächlich in Stickstoffmetall verwandelt, Siliciummagnesium geht im Stickgase bei schwacher Glühhitze in ein Gemenge von Silicium und Stickstoffmagnesium über. Auch beim Verbrennen des Magnesiums bei beschränktem Luftzutritt wird etwas Stickstoffmagnesium gebildet. GEUTHER. Ein Gemenge von Fluortitankalium und Natrium erzeugt im Stickgase bei Rothgluth Stickstofftitan. WÖHLER u. H. DEVILLE. — 2. Im Ammoniakgase verwandeln sich Kalium, Natrium, Zirkonium, Magnesium und Eisen beim Erhitzen oder Glühen in Stickstoffmetalle, erstere beiden Metalle bilden zunächst Kalium- und Natriumamid; Magnesium wird erst bei einer Temperatur, bei welcher das Ammoniakgas zerfällt, zu Stickstoffmagnesium. S. auch I, 2, 500 und III, 364. — 3. Die Oxyde des Titans, Tantals, Niobs, Kupfers, Eisens und Quecksilbers gehen durch Erhitzen oder Glühen im

Ammoniakgase in Stickstoffmetalle über; Wolframsäure wird dabei zu Stickstoffamidwolfram. Beim Quecksilber darf die Temperatur höchstens auf 100° steigen. — 4. Viele Chlormetalle liefern beim Glühen im Ammoniakgase oder im Salmiakdampfe Stickstoffmetall. So verhalten sich die Chloride des Siliciums, Zirkoniums, Titans, Tantals, Niobs, Vanadins, Chroms und Eisens; die des Wolframs und Molybdäns erzeugen wasserstoffhaltige Stickstoffverbindungen, erst bei Rothgluth wird Stickstoffmolybdän erhalten. — 5. Das Zinkamid zerfällt bei dunkler Rothgluth in Ammoniak und Stickstoffzink (III, 33).

Die Stickstoffmetalle sind sämmtlich spröde, zum Theil metallglänzend krystallisch, meist aber matte amorphe Pulver. Sie sind unschmelzbar, einige ertragen heftige Glühhitze ohne Veränderung (Si, Ti), andere zerfallen dabei in Stickstoff und Metall (K, Cr, Fe, Cu), Stickstoffquecksilber verpufft schon bei 200°. Stickstoffmagnesium ist nach Deville u. Caron sublimrbar. Beim Glühen an der Luft werden einige der schwerer zerlegbaren Stickstoffmetalle oxydirt (Cr); alle zersetzen sich, wenn sie mit leicht reducirbaren Metalloxyden, wie Bleioxyd, Kupferoxyd, Quecksilberoxyd erhitzt werden, und zwar häufig unter Feuererscheinung. Die Stickstoffverbindungen des Kaliums, Magnesiums, Zinks und Quecksilbers werden durch Wasser leicht zersetzt, Stickstoffsilicium wird schwieriger, Stickstofftitan durch Glühen im Wasserdampfe zersetzt. Erhitztes Chlor bildet meist Chloride, aber greift Stickstoffsilicium nicht an; unterchlorigs. Natron entwickelt mit Stickstoffchrom Stickgas. Wässrige Säuren oder Alkalien erzeugen da, wo sie zerlegend wirken, Ammoniak- und Metallsalz, Stickstoffchrom wird nur durch Vitriolöl oder durch kochendes Königswasser, Stickstoffsilicium nur durch Flußsäure, Stickstofftantal nur durch salpetersäurehaltige Flußsäure zersetzt. Schmelzendes Kalihydrat entwickelt aus allen Stickstoffmetallen Ammoniak, schmelzendes kohlens. Kali bildet aus Stickstoffsilicium kieselsaures Kali, cyansaures Kali oder Cyankalium.

b. Der Stickstoff ist ein häufiger Bestandtheil der organischen Verbindungen.

Schluss der 2. Abth. des I. Bandes.

Berichtigungen und Ergänzungen.

Zu I, 2, 7: *Atomgewicht des Sauerstoffs*, und I, 2, 38: *Atomgewicht des Wasserstoffs.* Es ist im Handbuche der Sauerstoff mit der Zahl 16, nicht der Wasserstoff mit dem Werth 1 als Einheit der Atomgewichte benutzt worden, wonach die Angabe I, 2, 38 zu berichtigen ist.

Zu I, 2, 116: *Phosphorigsaure Salze.* — Die Zusammensetzung der *gesättigten* phosphorigsauren Salze ist nach Rammelsberg entweder, wie I, 2, 116 angegeben: $M^2.O^2.PHO$, oder aber $M^4.O^4.P^2H^4O^3$. Salze der ersteren Formel bilden Ammoniak, Kali, Natron, Manganoxydul, Kadmiumoxyd, Eisenoxyd, Kobaltoxydul, Kupferoxyd, — Salze der Formel $M^4.O^4.P^2H^4O^3$ Baryt, Strontian, Kalk, Nickeloxydul. Von der Magnesia und dem Zinkoxyd werden Salze beider Klassen, von der Magnesia noch ein drittes Salz $Mg.O^2.PH^3O^2$ erhalten. Alle diese Salze sind gesättigt und wasserfrei. — Die *sauren* Salze der phosphorigen Säure sind entweder halb-gesättigte der Formel $MH.O^2.PHO$, nämlich beim Baryt, Kalk, in anderen Fällen besitzen sie folgende Zusammensetzung:

Kalisalz $K^2.O^2.PHO,2(H^2.O^2.PHO)$,
Natronsalz $Na^2.O^2.PHO,2(H^2.O^2.PHO)$,
Barytsalze $2(Ba.O^2.PHO),H^2.O^2.PHO$,
„ $2(Ba.O^2.PHO),3(H^2.O^2.PHO)$,
Uranoxydsalz $(UO)^3.H.O^4.(PHO)^2$.

Endlich treten beim Zinkoxyd noch andere Verhältnisse ein (s. III, 15), welche I, 2, 117 zu der Annahme condensirter phosphoriger Säuren geführt haben. Die Annahme solcher Condensationen bei den anderen Salzen scheint mir jetzt nicht gerechtfertigt. Uebrigens haben Versuche von Ad. Prinzhorn in meinem Laboratorium ergeben, daß nach Rammelsberg's Weise ein phosphorigs. Baryt $Ba.O^2.PHO$, nicht aber ein Salz von der (wirklichen oder scheinbaren) Zusammensetzung $Ba^2.O^4.P^2H^4O^3$ erhalten wird, falls man die etwa vorhandene Phosphorsäure vorab fällt. Rammelsberg's Analysen schließen die Anwesenheit von Phosphorsäure in den untersuchten Salzen nicht aus. Kr.

Zu I, 2, 386: *Chlorkohlenoxyd.* — Die Angabe von Göbel, daß durch Ueberleiten von Kohlenoxyd über glühendes Chlorblei oder Chlorsilber Phosgen entstehe, ist bereits von Stammer (*Pogg.* 82, 135; *J. B.* 1851, 308) widerlegt.

Zu I, 2, 391: *Phosphorchlorür.* — Tropft man Phosphorchlorür bei Luftabschluß in siedendes Wasser, so wird Phosphorwasserstoff entwickelt. Kr. Vergl. auch Kraut (*Ann. Pharm.* 158, 332), Geuther (*J. pr. Chem.* [2] 4, 440).

